

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



“ ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K, EN ROCAS FRESCAS Y METEORIZADAS DEL MÁRMOL DOLOMÍTICO DE GUACURIPIA. UPATA. ESTADO BOLÍVAR. “

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br María Chaveli Fernandes de S, para optar al título de Licenciada en Química.

Caracas, Septiembre de 2006.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio de la distribución de Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K en rocas frescas y meteorizadas del mármol dolomítico de Guacuripia. Upata. Estado Bolívar". Presentado por la Br. Maria Chaveli Fernandes de Sousa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química


Prof. Santiago Marrero


Prof. Williams Melendez


Prof. Tommaso Tosiani

Resumen

En el presente trabajo se relacionaron las antiguas menas de manganeso aflorantes en la región de Upata con el mármol dolomítico infrayacente. Para lo cual fueron estudiadas las rocas frescas y meteorizadas asociadas al mármol, con el fin de poder relacionar la variación química y mineralógica a medida que la roca es alterada. La determinación de los elementos Ca, Mg, Fe, Mn, Na y K fue realizado en la fracción carbonática y en el residuo (fase silicatada), para así obtener en detalle la variación en la concentración con respecto a la alteración en la roca. Los resultados indican que las muestras frescas y semi-alteradas presentan poca variación tanto química como mineralógica, ya que para la roca total se obtuvo 21 % en Ca; 15% en Mg; de 1 a 2 % en Fe y 1 % en Mn. El Na y K se encontraban a nivel de traza. La composición mineralógica determinada fue *dolomita*, forsterita, tremolita, cuarzo y clinocloro. Al comparar las muestras semi-alteradas con las costras (material más alterado) se obtuvo una mayor variación, aumentando la concentración de Ca hasta un 28 %, disminuyó el Mg a un 2 %, el Fe y Mn aumentaron su concentración hasta un 5 % y tanto el Na como el K permanecieron como traza en la costra. La composición mineralógica de una de estas muestras (MAR 0404B) fue de calcita, goethita y cuarzo. Por otro lado fue realizado el estudio a un material más alterado asociado al mármol (suelo) y en donde no fue observada la presencia de fases minerales carbonáticas. Las concentraciones de Fe y Mn fueron de 12,6 % y 9,7 % respectivamente. Con la determinación de la concentración de los elementos propuestos, pudo calcularse el % de Retención y el Orden de Lixiviación durante el proceso, obteniéndose que los más retenidos fueron $Fe > Mn > Na \geq K > Ca > Mg$. También fue analizada una muestra que presentaba halos de meteorización, con el fin de comprobar la formación de óxidos de Fe y Mn durante la meteorización química, y en donde se determinó que en una de las secciones separadas, estos elementos se encontraban en fases poco cristalinas de goethita, pirolusita y ramsdelita, teniendo el Fe y Mn una concentración alrededor de 20 % en el residuo de la sección separada, indicando así la posible participación del mármol en la formación de la antigua mena.

Agradecimientos.

Primero quiero agradecer infinitamente a mi Diosito que me ha permitido culminar con éxito esta etapa de mi vida, sin él no lo podría haber logrado.

También le doy gracias a la Universidad Central de Venezuela, por permitirme vivir en ella años inolvidables de mi vida y en donde he aprendido que el conocimiento no tiene límites.

A mis padres, que con su esfuerzo y dedicación me han ayudado a cumplir esta meta, sin su ayuda esto no sería posible!!!...

No podría dejar de agradecer a las personas que compartieron conmigo tantos años, le agradezco a Dios haberme permitido conocer excelentes amigos y compartir con ellos, ya que me reí un montón y aprendí muchísimo de ellos: Beatriz, Adriana H, Paola, Renata, Haeny, Nacarith, Hector, Félix, Andrés, Jean Carlos y Darwin.

Un especial agradecimiento para Adriana la bióloga, amiga, no tengo palabras para agradecerte todos estos años de sincera y bonita amistad, sin duda alguna, te considero como una hermana, GRACIAS por todo.

Un especial agradecimiento a Vero ya que también es parte de este trabajo, el compartir estos últimos años en la opción y trabajar juntas en el laboratorio durante la tesis, me permitió conocer a una gran amiga, no tengo cómo agradecerte la paciencia y ayudada que me has brindado!!!...gracias por tener siempre palabras de optimismo en los momentos más difíciles. Sé que puedo contar contigo siempre, y eso es lo más bonito de una amistad. GRACIAS!!!...

Gracias a mi Profe Santiago, tan bello, siempre dispuesto a resolver cualquier problema. Le agradezco infinitamente sus palabras de aliento y optimismo durante la realización de este trabajo, y por haberme tenido mucha paciencia y dedicación. Es un excelente amigo y profesor. GRACIAS!!!!!!!!!!...

También quiero agradecer a mis jurados, al Prof Williams y al Prof Tommaso, por sus recomendaciones en la realización de este trabajo.

Y finalmente muchas, muchas gracias al señor Arturo y a Carmen Zambrano ya que también contribuyeron en la realización de este trabajo

Índice.	Página
1. Introducción -----	1
2. Revisión Bibliográfica -----	5
2.1 Los Carbonatos -----	5
2.2 Grupo de la <i>dolomita</i> -----	6
2.3 Ambientes y Modelos de Formación -----	9
2.4 Dolomitización -----	15
2.5 Meteorización -----	16
2.6 Meteorización Física -----	17
2.7 Meteorización Química -----	18
2.8 Meteorización Biológica -----	24
2.9 Comportamiento Geoquímica en el Ambiente Exógeno -----	24
3. Trabajos Previos -----	30
4. Zona de Estudio -----	35
4.1 Ubicación -----	35
4.2 Geología Regional -----	36
4.3 Geología Local -----	41
5. Parte Experimental -----	49
5.1 Etapa de campo -----	49
5.2 Etapa de Laboratorio -----	51
6. Presentación y Discusión de Resultados -----	55
6.1 Estación 1 -----	55

6.2 Estación 2	65
6.3 Estación 3. Muestras recolectadas en Cerro Hacha	68
6.4 Estación 4. Muestras recolectadas en la Estación 4	73
6.4.1 Muestras recolectadas en Cerro Abanico (primera sección)	73
6.4.2 Muestras recolectadas en Cero Abanico (segunda sección)	78
6.5 Determinación del Orden de Lixiviación — % Retención	81
6.6 Concentración de manganeso en halos de meteorización	86
7. Conclusiones	91
8. Recomendaciones	92
9. Bibliografía	93
10. Apéndice	97

1. Introducción.

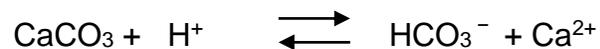
Las Dolomitas son rocas sedimentarias compuestas esencialmente por el mineral *dolomita*, postulándose para este mineral la fórmula estequiométrica ideal $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ conformándose por la alternancia de capas de Ca y Mg separadas por capas de CO_3 ; y en donde el Calcio y el Magnesio están presentes en igual proporción, mientras que el término mármol dolomítico se aplica, a las rocas dolomíticas que han sufrido metamorfismo de grado medio o alto.

Entre los constituyentes de las rocas carbonáticas antiguas, la *dolomita*, es la segunda en importancia después de la calcita.

La *dolomita* no es un mineral simple, él puede formarse por precipitación primaria; por sustitución diagenética; o como una fase hidrotermal/metamórfica. Todo lo que requiere es permeabilidad, un mecanismo que facilite un flujo fluido y suficiente cantidad de magnesio (Warren, 2000).

Tanto la calcita como la *dolomita*, según McQueen *et al.*, (1999) precipitan a partir de soluciones donde la saturación es alcanzada y puede redisolverse y removilizarse cuando se producen fluctuaciones en las condiciones químicas; la saturación puede ocurrir si el agua es removida por evaporación y puede incrementarse en áreas que contengan rocas fuente ricas en carbonato.

Dada su composición, las rocas carbonáticas representan un buen control litológico para el depósito de menas, ya que las soluciones ácidas o ligeramente ácidas son capaces de reaccionar rápidamente con este tipo de roca según la siguiente reacción



Por lo que el pH de las soluciones mineralizantes, con carácter ácido, es neutralizado al entrar en contacto con carbonatos, favoreciendo así, la precipitación de algunos minerales metálicos y si adquieren suficiente tamaño y tenor pueden ser considerados depósitos minerales (Jensen, 1981; Evans, 1993). La precipitación química de menas metálicas está frecuentemente relacionada a varios factores como la

disponibilidad de los iones adecuados y a cambios de las condiciones físico - químicas en las soluciones transportadoras de estos metales como pH, Eh y temperatura. Esta situación debería verse favorecida, en donde hubo actividad hidrotermal intensa, (como es el caso de la zona de estudio propuesta) la cual, además, está relacionada temporalmente, a una etapa en la historia del planeta caracterizada por una gran abundancia de depósitos minerales, como lo es el Precámbrico (Jensen, 1981; Evans, 1993).

Actualmente es de gran demanda en la industria siderúrgica, del vidrio y agrícola. En la siderúrgica se utiliza como fundente para remover el sulfuro y otras impurezas presentes en el mineral de hierro. En la industria del vidrio como inhibidor del proceso de devitrificación a través de la adición de una pequeña cantidad de magnesio al vidrio y en la agrícola como una fuente de calcio en los alimentos de los animales. También reservorios importantes para aproximadamente 80 % del petróleo y gas es recuperable de rocas carbonáticas de Norte América. Significativas proporciones de los hidrocarburos en la anterior Unión Soviética, en el noroeste y sur de Europa, norte y oeste de África fueron también encontrados en reservorios de Dolomitas (Warren, 2000).

En nuestro país, específicamente en Guacuripia (al este de Upata), se tiene la existencia de un cuerpo dolomítico que fue descrito primeramente por Morrison (1953), como una franja de mármol dolomítico que aflora a lo largo de una serie de colinas que van en dirección este – oeste, desde el río Curipaima cerca de la población de El Palmar, hasta unos 20 kilómetros al este de la población de Upata, en el estado Bolívar.

En lo que respecta a la Dolomita de Guacuripia, esta ha sido poco estudiada, los principales trabajos realizados se remontan a la década de los 60 y en ellos se concentró la atención en las menas manganesíferas de esta zona, específicamente en Upata y en donde no se tenía una evidencia clara en lo que respecta al origen de dicha mena, siempre se había asociado la acumulación de Manganeso debido a la presencia de rocas gondíticas (Drovenik et al., (1967)). Sin embargo, observaciones de campo

recientes parecieran no apoyar esta tesis, ya que se encuentra al mármol dolomítico infrayacente a la mena y no se ha observado la presencia de rocas gondíticas. Es por ello que se sugiere que el mármol dolomítico ha dado origen a la acumulación de manganeso por medio de su alteración ante los agentes de meteorización (Marrero, comunicación personal).

Es por ello que, el estudio de los yacimientos minerales y en particular el encontrado en Guacuripia, cobra importancia ya que se aclara las condiciones de su formación y desarrollo, permitiendo apreciarlos desde un punto de vista geoquímico y económico (explotación industrial). Es así que, la información recolectada en campo (relación con las rocas circundantes) y la obtenida en el laboratorio (composición mineralógica y química) nos conduce a tales fines.

Sobre la base de lo anteriormente dicho resulta importante realizar estudios tendientes a conocer las características de estos depósitos minerales, en particular, la propuesta de este trabajo esta orientada a aclarar la relación entre las menas manganesíferas de Upata y el mármol dolomítico infrayacente, a partir del estudio de la distribución de un conjunto de elementos químicos desde el mármol (roca fresca) hasta el material alterado suprayacente (costra). Estos resultados además de aclarar esta interrogante pueden ser de importancia para futuros planes de prospección de rocas carbonáticas a través del muestreo de suelos en función de la expresión química superficial suprayacente a esta litología en la región; los análisis químicos realizados sobre el material dolomítico servirían en principio como orientación en la postulación de usos para este material, contribuyendo así a los planes de ordenamiento territorial, y al adecuado uso y explotación de este recurso.

Es por ello que se plantea el siguiente objetivo general:

❖ Establecer la relación entre las antiguas menas de Manganeso aflorantes en la región de Upata y el mármol dolomítico infrayacente.

Como objetivos específicos se plantean:

❖ Determinar la concentración de Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K en muestras del mármol dolomítico tanto frescas, como meteorizadas.

❖ Relacionar los elementos de estudio con la composición mineralógica presente en las muestras.

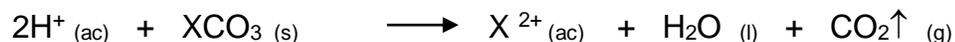
❖ Establecer la posible relación entre la variación química y mineralógica en el mármol dolomítico fresco y meteorizado, con la formación de la mena de manganeso.

2. Revisión Bibliográfica.

A continuación se presenta los fundamentos teóricos que apoyan el estudio realizado y que conforman las bases del mismo.

2.1 Los Carbonatos.

Los complejos aniónicos $(\text{CO}_3)^{2-}$ de los carbonatos son unidades fuertemente enlazadas en donde no comparten oxígenos entre sí, estos grupos son estructuras triangulares planares y constituyen las unidades básicas constructivas de todos los carbonatos minerales, siendo según Klein y Hurlbut, (2001) los responsables en gran medida de las propiedades peculiares del grupo. Aunque el enlace entre el carbono central y sus oxígenos coordinados en el grupo (CO_3) es fuerte, no lo es tanto como el enlace covalente en el dióxido de carbono. En presencia del ion hidrógeno, el radical carbonato se vuelve inestable y se descompone dando dióxido de carbono y agua según la reacción:



Esta inestabilidad es la causa de su conocida efervescencia con los ácidos, prueba tan empleada para reconocer los carbonatos (Klein y Hurlbut, 2001).

Los carbonatos se pueden clasificar según su grupo estructural, como sigue:

Tabla 1. Clasificación de Carbonatos Anhidros según el grupo isoestructural. (Tomado de Klein y Hurlbut, 2001).

Grupo de la calcita		Grupo del aragonito		Grupo de la dolomita
(Hexagonal ; $R\bar{3}c$)		(Ortorrómico ; $Pm\bar{c}n$)		(Hexagonal ; $R\bar{3}$)
Calcita	CaCO_3	Aragonito	CaCO_3	dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Magnesita	MgCO_3	Witherita	BaCO_3	Ankerita $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
Siderita	FeCO_3	Estroncionita	SrCO_3	Kutnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$
Rodocrosita	MnCO_3	Cerusita	PbCO_3	
Smithsonita	ZnCO_3			

2.2 Grupo de la *dolomita*.

Como ya se ha mencionado, en este grupo se puede encontrar el mineral *dolomita* y a continuación se abordará todo lo referente a su formación.

El nombre original del mineral fue dado por N. T. Saussure, en 1792 en honor al geólogo francés Deodat Guy de Dolomieu (1750-1801) y fue el primero en aplicarlo para las rocas que se encuentran en los Alpes Tyrolean (Bourrouilh-Le Jan, 2000 en Warren 2000). La estructura de la *dolomita* es semejante a la de la calcita, pero con las capas de Ca y Mg alternando a lo largo del eje c. La gran diferencia en tamaño de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (33%) ocasiona un ordenamiento catiónico con los dos cationes en niveles separados y específicos de la estructura. La composición de la *dolomita* es intermedia entre CaCO_3 y MgCO_3 y en algunas bibliografías se puede encontrar referido con una relación Ca:Mg de 1:1, sin embargo se puede encontrar en la literatura reciente que esto no es así.

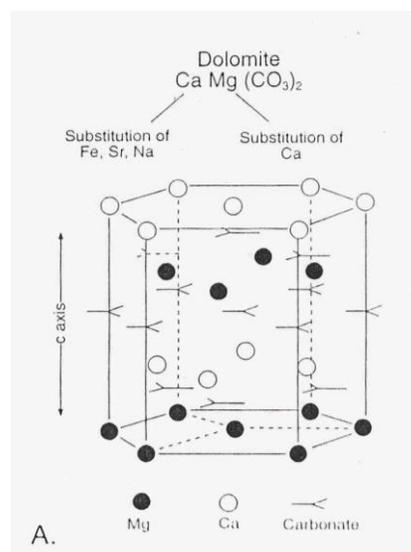


Figura 1. Estructura Cristalina de la *dolomita* (Tomado de Warren, 2000)

Se conoce que esta relación Mg / Ca no idéntica, según (Warren, 2000) ocasiona variaciones no solo en la composición química, también hay variaciones sutiles en el arreglo atómico en su estructura (Reeder, 1981; Hardie, 1987 en Warren, 2000). Es por ello que cuando se utiliza el término *dolomita*, indica una serie composicional como el utilizado para los feldespatos.

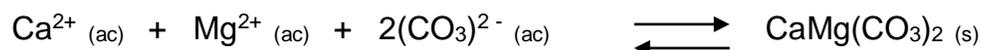
Son muy pocas las *dolomitas* sedimentarias que contienen la composición estequiométrica $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, una mejor representación sería $\text{Ca}_{(1+x)} \text{Mg}_{(1-x)} (\text{CO}_3)_2$ encontrándose documentadas en un rango de composición desde $\text{Ca}_{1.16} \text{Mg}_{0.94} (\text{CO}_3)_2$ hasta $\text{Ca}_{0.96} \text{Mg}_{1.04} (\text{CO}_3)_2$ abarcando el espectro desde dolomitas cálcicas hasta dolomitas magnesianas (Warren, 2000).

Siempre ha sido un problema el origen de la *dolomita*, y según Lippmann (1973) y Warren (2000), la discusión surgió y persiste todavía por dos razones principales:

✓ A pesar de su simple composición, no ha sido posible sintetizar el mineral en el laboratorio por medio de las soluciones adecuadas en el rango desde, temperaturas ordinarias hasta por encima de los 100 °C.

✓ La *dolomita* es rara en sedimentos del Reciente y del Pleistoceno en comparación a la cantidad total de sedimentos carbonáticos de esa edad y también en comparación con la abundancia de *dolomita* en rocas sedimentarias antiguas.

El agua de mar es la única fuente abundante de Mg^{2+} capaz de formar grandes y extensos volúmenes de *dolomita* sedimentaria cerca o en la superficie de la tierra (Land, 1980; 1985 en Warren 2000) y para precipitarla de ésta o de otras fuentes (como aguas meteóricas, de ríos, etc) se postula la siguiente reacción:



Donde la constante de equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]^2}{[CaMg(CO_3)_2]}$$

Teniendo K a 25 °C un valor de:

$$K_{25^\circ} = [Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]^2 = 10^{-18.06}$$

El producto de las actividades de los iones para la *dolomita* en el agua de mar es de $10^{-14.6}$ este valor indica que el agua de mar esta sobresaturada con *dolomita*. Muchas aguas subterráneas probablemente se encuentran sobresaturadas con *dolomita*, sin embargo esto no se estima con seguridad debido a la composición variable de estas aguas y los efectos desconocidos en los valores de los coeficientes de actividad debido a las altas salinidades (Blatt y Tarcy, 1996).

Dolomita como roca.

Las rocas carbonáticas antiguas están compuestas mayormente de dos minerales; calcita o *dolomita* con alguna fase no carbonática usualmente dominada por componentes terrígenos o evaporitas (Warren, 2000).

La Dolomita es una roca compuesta en su mayoría o enteramente por el mineral *dolomita*, ocurren aproximadamente en igual escenario tectónico y fisiográfico; como las calizas, en bajas latitudes o en las plataformas superficiales de las partes bajas de los continentes, y más comúnmente alejado de las cercanías de márgenes de placas convergentes (Blatt y Tarcy, 1996).

No se encuentran relaciones consistentes entre la abundancia de las Dolomitas y la edad geológica, sin embargo pareciera estar relacionado positivamente con episodios

en los cuales el nivel del mar se mantuvo elevado, y aunque esta correlación no es perfecta, tal vez por la imprecisión en obtener los datos en el momento de recolectarlas, es obvio que cambios eustáticos de primer orden en el nivel del mar se correlacionan sistemáticamente con la abundancia de Dolomitas a lo largo del Fanerozoico (Blatt y Tarcy, 1996).

Estudios de campo revelan también que, las rocas carbonáticas tienden a ser compuestas totalmente por calcita o *dolomita*. Aparentemente cualquiera de las condiciones que producen calizas y Dolomitas, marcan una tendencia para formar una o la otra pero no mezclas subsecuentes de las dos (Blatt y Tarcy, 1996).

Este hecho se refleja en algunos estudios realizados y como lo indica Warren, (2000) se ha encontrado una distribución bimodal en el porcentaje de *dolomita* en rocas carbonáticas donde sugiere que calizas dolomíticas, las cuales tienden a contener *dolomita* cálcica se origina en sistemas diagenéticos relativamente cerrados, por lo cual la calcita alta en Mg fue depositada y luego disuelta para re-precipitar dentro de la misma roca como calcita y *dolomita*. En contraste, las Dolomitas puras (rocas) compuestas de *dolomita* más cercana a la estequiometría tienden a ser formadas en su mayoría en sistemas abiertos caracterizados por la entrada de elevados volúmenes de fluídos, lo cual favorece un proceso continuo de precipitación-disolución. La *dolomita* (mineral) tiende a la estequiometría ideal cuando es formada en lugares evaporíticos quizá reflejando la relación alta Mg / Ca de aguas hipersalinas de origen marino, comparado con muchas otras aguas en donde precipita el mineral.

2.3 Ambientes y Modelos de Formación.

Para entender y describir las ocurrencias de las Dolomitas, los investigadores tratan de interpretar estas formaciones en términos del ambiente.

Según Boggs (1992), actualmente se conocen 4 modelos básicos para la formación de Dolomitas penecontemporáneas en ambientes naturales, pero que continúan siendo discutidos por los geólogos.

Estos modelos son los siguientes:

- El modelo de Sabkha o Hipersalino.
- El modelo de Zonas de Mezcla.
- El modelo de Sulfato a Bajas Concentraciones.
- El modelo de Marea Superficial.

❖ El modelo de Sabkha o Hipersalino

Muchas de las ocurrencias de Dolomitas modernas se encuentran en ambientes hipersalinos tal como los Sabkha del Golfo Pérsico o las zonas de marea superficial en climas áridos. Al existir velocidades de evaporación mayores que la de precipitación, se inicia la precipitación de aragonito y yeso, el cual remueve gran parte del Ca^{2+} aumentando así la relación Mg / Ca y es en este momento en que se piensa que la *dolomita* se forma (Boggs, 1992).

Por otro lado, hay muchos geólogos que se encuentran en desacuerdo con la formación de Dolomitas en ambientes hipersalinos ya que se ha debatido el volumen total y el mecanismo por el cual se forma, es por ello que sugieren la formación de *dolomita* por reemplazamiento de aragonito (Boggs, 1992).

Hardie (1987) en sus trabajos realizados menciona que la precipitación directa de *dolomita* cálcica desde las salmueras de Sabkha es considerado como una alternativa al reemplazamiento ya que se puede precipitar una fase dolomítica (desordenada) en el laboratorio a bajas temperaturas por medio de salmueras enriquecidas en magnesio y con una alta salinidad. El mismo autor no excluye la sustitución de sedimentos de aragonito en ambientes Sabkha, pero sugiere que la precipitación directa y el reemplazamiento pueden tomar lugar bajo condiciones diferentes y en escalas de tiempo diferente. Otros autores como Machel y Mountjoy (1986) no difieren de la opinión de que se puede formar Dolomitas en ambientes de Sabkha pero concluyen que forman solo pequeñas cantidades de protodolomita distintiva, finamente cristalina y

en estratos delgados. En lo que sí coinciden todos, es que debe existir una relación Mg / Ca alta en el fluido formador de *dolomita* (Boggs, 1992).

Por otro lado Blatt y Tracy (1996) explica este modelo llamándolo reflujo evaporativo postulando que se origina en áreas aisladas o semi-aisladas del mar que yace sobre calizas, la evaporación de esta agua podría generar concentraciones en una salmuera de hasta 100.000 ppm. A esa concentración, precipita yeso en dicha salmuera. El agua restante es ahora densa con respecto al agua en los poros de la caliza fundamental (la cual es de agua de mar normal) y también se ha incrementado la relación Mg / Ca a causa del calcio removido por la precipitación de yeso. La salmuera que penetra en la caliza desplaza el ligero poro de agua y dolomitiza la caliza.

De igual manera Warren (2000), utiliza el siguiente argumento para explicar la dolomitización que se origina en las calizas por el agua de mar moderno, donde la reacción es:



Y que tiene una constante de equilibrio de:

$$K = [\text{Mg}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}] = 0,67$$

La reacción debería dirigirse hacia la derecha cuando la relación $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}]$ es mayor que 0,67. Como el agua de mar moderno posee un valor de Mg / Ca molar alrededor de 5.2 esto no solo debería precipitar *dolomita*, también debería ser capaz de dolomitizar las calizas.

El yeso es un mineral muy soluble, sin embargo se puede formar en asociación con dolomicritas y donde puede estar subsecuentemente disuelto. Algunas veces o moldes de yeso están preservadas y pueden ser reconocidos por su hábito cristalino. En otras ocasiones, las Dolomitas permanecen solas y estos ambientes de formación deben ser descifrados por las texturas y estructuras sedimentarias que contiene (Blatt y Tracy, 1996).

Para que el reflujo evaporativo sea una posible explicación de la ocurrencia de Dolomitas, se requiere que espesores significativos de yeso y anhidrita (o pseudomorfos de esos minerales) estén sobreyaciendo directamente sobre la Dolomita. El volumen de sulfato de calcio formado debe ser aproximadamente el mismo a el volumen de *dolomita* (Blatt y Tarcy, 1996).

❖ El modelo de Zonas de Mezcla.

Algunas Dolomitas modernas y muchas Dolomitas antiguas no están asociadas directamente con evaporitas, y es por ello que el modelo del ambiente hipersalino o el del reflujo evaporativo no es el más adecuado para explicar tales formaciones. Es por ello que, Hanshaw y Others (1971) proponen que la dolomitización podría ocurrir por aguas subterráneas salobres que son producidos a través de mezclas de salmueras derivadas de agua de mar y agua fresca. Este modelo fue desarrollado posteriormente por Badiozamani (1973), Land (1973), Fol. y Land (1975). El modelo de Zonas de Mezcla ha sido también referido como Modelo Dorag, en donde éste lo desarrolla Badiozamani extensamente utilizando para ello cálculos termodinámicos. Explica también que la mezcla de agua meteórica con agua de mar causa una baja saturación con respecto a la calcita mientras se incrementa la saturación de *dolomita*, resultando un reemplazamiento de CaCO_3 por *dolomita* (Boggs, 1992).

Sin embargo Hardie realiza algunas críticas al modelo ya que señala inconsistencias en el diagrama de índices de porcentajes de saturación del agua de mar y en los valores de solubilidad de la *dolomita* ordenada que Badiozamani utilizó como base para su modelo (Boggs, 1992).

Así también Machel y Mountjoy (1986) señalan que, la Dolomita no se forma en la mayoría de las zonas modernas de mezclas de agua fresca y agua de mar y donde se forma el volumen es pequeño (Boggs, 1992).

Por otro lado, Humphrey (1988), Humphrey y Quinn (1989) sugieren que la dolomitización masiva de carbonatos en los márgenes de plataformas del Pleistoceno

posterior en el Sureste de Barbados, oeste de India, es el resultado de la dolomitización de Zonas de Mezcla (Boggs, 1992).

❖ El Modelo de Concentraciones Bajas en Sulfato.

Los trabajos experimentales en la formación de Dolomitas a 200 °C por Baker y Kastner (1981) demostraron que el ion SO_4^{2-} inhibe fuertemente la formación de dicha roca. Aparentemente los iones SO_4^{2-} pueden inhibir la dolomitización de la calcita a valores tan bajos como 5 % de su valor en el agua de mar. Por otro lado la dolomitización de aragonito puede ocurrir a algunas altas concentraciones del ion (Boggs, 1992).

Baker y Kastner sugirieron que la razón de la escasez de Dolomitas en los ambientes marinos abiertos, es la presencia de SO_4^{2-} disuelto en el agua de mar. El proceso más efectivo para remover tal ion en los poros de agua marinos, es la reducción microbial de los iones en sedimentos ricos en componente orgánico (Boggs, 1992).

La concentración de SO_4^{2-} es disminuida también por la precipitación de sulfato de calcio en ambientes evaporíticos durante la formación de yeso y mezclas de agua dulce con agua de mar también disminuye la concentración global del ion. Los mismos autores sugieren que es la reducción del ion en esos ambientes la que permite la formación de Dolomitas más que la influencia de la relación Mg / Ca (Boggs, 1992).

Por otro lado Hardie (1987) plantea objeciones al modelo de concentración baja en sulfato, ya que señala varios ejemplos de Dolomitas del Holoceno que se formaron desde salmueras con una alta concentración del ion (Boggs, 1992).

Morrow y Ricketts (1988) añadieron un experimento adicional revelando el papel de los sulfatos en la formación de Dolomitas. Ellos llevaron a cabo una serie de experimentos relativos a la dolomitización de calcita a 215 - 225 °C en soluciones salinas (concentración cercana al agua de mar). Sus experimentos confirmaron que la

concentración de SO_4^{2-} tan baja como 0,004 M impidió la dolomitización de calcita. A concentraciones menores procede la dolomitización a una baja velocidad que en los experimentos en donde el sulfato no estaba presente (Boggs, 1992).

❖ El modelo de Marea Superficial.

En todos los modelos anteriores, era requerido para la dolomitización algunos tipos de agua “especial” (agua de mar modificada por alguna vía) y algunos autores proponen la dolomitización penecontemporánea a partir del agua de mar sin modificar cuando un suficiente volumen de agua de mar puede ser pasado a través del sedimento (Carballo y Land 1984; Carballo et al, 1987; Saller 1984; Sass y Katz 1982; en Boggs 1992). Se propone la dolomitización solo cuando un bombeo activo toma lugar con aguas enriquecidas en magnesio; y si grandes volúmenes de agua pueden pasar a través de los sedimentos para que cada poro de agua en el sedimento sea constantemente renovado con nueva agua, la dolomitización presumiblemente podría ocurrir. El movimiento de grandes volúmenes de agua a través del sedimento provee una fuente constante de Mg^{2+} y remueve el Ca^{2+} y otros iones que se puedan encontrar en la estructura cristalina (Boggs, 1992).

El resultado de este estudio implica claramente que el agua de mar normal puede actuar como un fluido formador de Dolomita, sin el requerimiento de concentraciones de Mg^{2+} a través de la evaporación, y si el agua hipersalina esta disponible, el movimiento de esta agua también podría conducir a la dolomitización (Boggs, 1992).

➡ Dolomita de Mar Profundo.

En menores cantidades la Dolomita es también extendida geográficamente en sedimentos marinos profundos. Se encuentra presente a rangos de profundidad desde alrededor de 1 m abajo del piso oceánico a más de 1000 m. De acuerdo con Lumsden,

(1988) la Dolomita forma alrededor de 1 % de los sedimentos marinos profundos (Boggs, 1992).

Lumsden estima que como mucho 10 % (posiblemente más) de esta Dolomita marina-profunda puede ser detrítica. La Dolomita remanente debe haber precipitado posteriormente en los poros del sedimento; las condiciones exactas que favorecen la precipitación son pobremente entendidas, pero el Mg^{2+} fue presuntamente derivado desde el poro de agua marino atrapado en el sedimento (Boggs, 1992).

➔ Enterramiento profundo de Dolomitas.

Ambos modelos, Reflujo y Mezclas de Aguas para la generación de extensas unidades de Dolomitas cuenta con reacciones de reemplazamiento ocurriendo en la superficie, tal vez dentro de los 100 m de la superficie. Las ventajas de la poca profundidad son que un inagotable proveedor de Magnesio esta disponible circulando en el agua de mar (1290 ppm Mg^{+2}) y que las permeabilidades de los sedimentos carbonáticos tienden a ser altos (Blatt y Tarcy, 1996).

La combinación de abundante Magnesio y las altas velocidades de los flujos fluidos es óptima para la formación de Dolomitas a partir de calizas preexistentes. Sin embargo, algunas Dolomitas están compuestas de cristales anhedrales y/o ondulados de *dolomita*, aspecto característico de su formación a altas temperaturas. La fuente de magnesio para esta Dolomita es incierta, y puede ser simplemente Dolomitas superficiales que han recristalizado a profundidad (Blatt y Tarcy, 1996).

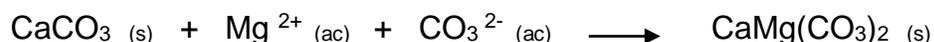
2.4 Dolomitización.

Como ya se había mencionado, el agua de mar es considerablemente supersaturada con respecto a la *dolomita*. Sin embargo, el mineral no precipita desde el agua de mar normal o desde salmueras muy concentradas. Esto es debido a la

inhibición cinética originada desde la fuerza del enlace $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}^{2+}$ y la baja actividad del ion CO_3^{2-} (Lippmann, 1973).

Por las mismas razones, y como lo indica el mismo autor, el agua de mar y soluciones emparentadas son incapaces también de reaccionar con sedimentos calcáreos para formar Dolomitas, sin embargo la reacción debe proceder en esta dirección de acuerdo con el equilibrio termodinámico.

La reacción de sedimentos calcáreos con soluciones ricas en Mg^{2+} es, sin embargo, el único camino favorable para formar apreciables cantidades de Dolomita. Sin embargo, las soluciones que reaccionan deben ser virtualmente libres de calcio disuelto. El ion debe ser eliminado de las soluciones por medio de la precipitación como carbonato. Para ese fin, debe ser suministrado el CO_3^{2-} disuelto en exceso estequiométrico por encima del calcio disuelto en el agua de mar. Equivalentes cantidades de CO_3^{2-} y Mg^{2+} son luego consumidos por el proceso de **dolomitización** debido al gasto del sedimento calcáreo preexistente por medio de la reacción:



En vista de la ubicación del magnesio en ambientes marinos y relacionados, la cuestión de si los sedimentos calcáreos terminaran como una caliza o una Dolomita es decidido por la disponibilidad del CO_3^{2-} o generalmente por la alcalinidad. En ambientes continentales y cercanos a las orillas, aguas alcalinas, las cuales deben ser originadas por la alteración de silicatos, pueden proveer la alcalinidad requerida para la dolomitización. (Lippmann, 1973).

Después de abordar los puntos importantes en lo que respecta a la formación de Dolomitas, se explicará a continuación los aspectos más resaltantes en cuanto a la meteorización en ambientes naturales.

2.5 Meteorización.

La meteorización es el colapso y alteración de los materiales que se encuentran cerca de la superficie de la tierra generando productos que están en el equilibrio con las nuevas condiciones físico-químicas. Muchas rocas son originalmente formadas a altas temperaturas y presiones en ausencia de aire y agua, es por ello que una gran parte de la meteorización es, de hecho, una respuesta debido a la presencia de bajas temperaturas, presiones y la presencia de aire y agua (Ollier,1975).

Otra definición que se puede proponer sería:

La meteorización es la alteración física y química de minerales o rocas en o cerca de la superficie de la tierra. Muchas rocas y minerales que se encuentran por debajo de la superficie de la tierra, están en un ambiente bastante diferente de las cuales ellas han sido formadas. Esto es particularmente cierto para rocas ígneas o metamórficas, que fueron formados a altas temperaturas y confinadas a altas presiones, con la excepción de algunas rocas volcánicas (Birkerlad, 1999).

En la naturaleza, la meteorización física y química ocurren juntas y puede ser una dificultad separar los efectos de una con respecto a la otra (Birkerlad, 1999).

Para poder describir mejor los procesos que ocurren cuando las rocas están sometidas al ambiente exógeno, se ha dividido tal evento en tres tipos de meteorización: Meteorización Física, Química y Biológica.

2.6 Meteorización Física.

También llamado meteorización mecánica, en el cual la roca es disgregada a material de tamaño pequeño y en el cual no hay cambios apreciables en la composición química y mineralógica.

El mecanismo común para todos los procesos de meteorización física es el establecimiento de suficiente tensión en la roca para que ésta se fracture. Si la roca se rompe a lo largo de planos de fractura, bloques u hojas (de tamaño variable), se ha producido la meteorización. Sin embargo las líneas de debilidad se presentan a lo largo de los bordes de los granos del mineral, generándose así materiales en los cuales, el tamaño de grano es determinado por el tamaño de grano de la roca original (Birkerlad, 1999).

Los procesos comunes que se han reportado en la meteorización física son, expansión en grietas a lo largo de los bordes de los granos por el agua congelada, también por la cristalización de sales, y posiblemente expansiones y contracciones en los minerales por cambios en la temperatura (Birkerlad, 1999).

2.7 Meteorización Química.

La meteorización química ocurre debido a que las rocas y minerales rara vez se encuentran en equilibrio con la humedad, temperatura y presión del ambiente exógeno, formándose productos que ahora son más estables; es por ello que la meteorización química, es en la cual la composición química y / o mineralógica de los minerales o roca original si ha cambiado (Birkerlad, 1999).

La meteorización química de las rocas es uno de los mayores procesos que modifican la superficie de la tierra y es uno de los procesos críticos en el ciclo geoquímico de los elementos (Berg,1939 en Hongbing et al; 2004).

La meteorización de rocas solubles (rocas carbonáticas por ejemplo) se ha estudiado poco en comparación a la meteorización de rocas no solubles (rocas magmáticas y metamórficas). El fraccionamiento, movilización y redistribución de los elementos traza durante la meteorización son particularmente complicadas, debido a

que son afectados por algunos procesos, como disolución de minerales primarios, formación de fases secundarias, procesos redox, transporte de materiales, co-precipitación y cambio iónico entre varios minerales. El comportamiento de los elementos en los procesos de meteorización en las rocas y la distribución de los elementos químicos en el perfil de meteorización, no se encuentran totalmente comprendidas (Hongbing et al; 2004).

La velocidad y naturaleza de la meteorización química varía grandemente y es controlado por muchas variables tales como el tipo de roca parental, topografía, clima, tiempo y la actividad biológica (Islam et al; 2001).

Estos procesos que participan en la meteorización química, se explican con mayor detalle a continuación:

Solución.

La Solución es usualmente la primera etapa de la meteorización química. Esta puede tener lugar por medio del agua de lluvia o en delgadas películas de agua alrededor de la partícula sólida. La cantidad de solución depende de la cantidad de agua que se está movilizándose por la superficie de la partícula y de la solubilidad del sólido que se disuelve (Ollier, 1975).

También se refiere a la disolución de minerales para formar iones, moléculas acuosas y la dispersión de unidades moleculares de coloides.

La generalización es que el grupo del Ca, Na, Mg y K es más móvil que el Si, el cual es más móvil que los sesquióxidos. Polynov concluye que la movilidad individual de los grupos son removidos sucesivamente durante la meteorización de la roca, pero de hecho los tres grupos son removidos simultáneamente a diferentes velocidades (Ollier, 1975).

La disolución simple, que implica la eliminación del material de meteorización, es desdeñable excepto en el caso del carbonato cálcico que, comparado con los silicatos, es muy soluble en aguas de filtración, particularmente cuando tales aguas contienen anhídrido carbónico disuelto originado de la respiración de las raíces de las plantas y de la descomposición de los residuos orgánicos del suelo (Wooding, 1967).

Desde el punto de vista de la formación del suelo, la disolución del carbonato cálcico es de interés por el hecho de que las calizas contienen generalmente una mezcla de material no calcáreo que queda como un residuo. Los suelos calizos son por esto esencialmente suelos residuales, y su carácter depende principalmente de la naturaleza del material asociado con el carbonato cálcico en la caliza original. Así podemos tener suelos de todas las texturas, desde arenas a arcillas, originados por la meteorización de las rocas calcáreas (Wooding, 1967).

Oxidación y Reducción.

La oxidación puede ser definida como la remoción de electrones desde un átomo o átomos y la reducción como la ganancia de electrones por un átomo o átomos (Brownlow, 1996).

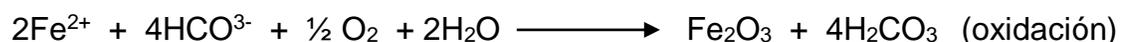
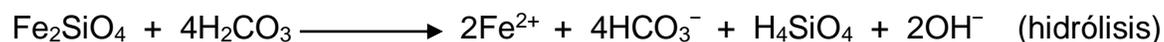
Una definición más general y antigua sería:

La oxidación significa una reacción con oxígeno para formar óxidos y si el agua es también incorporada, se forman hidróxidos (Ollier, 1975).

La oxidación de minerales por el oxígeno gaseoso probablemente siempre ocurre a través de la acción intermediadora del agua en el cual el oxígeno se disuelve primero. El agua puede estar presente en abundancia o simplemente como una película (Ollier, 1975).

La meteorización de minerales enriquecidos en hierro, por ejemplo, comúnmente liberan Fe^{2+} el cual, si entra en contacto con aguas que contienen oxígeno disuelto, rápidamente el metal es oxidado para formar el óxido u oxi-hidróxido de hierro. Un

ejemplo de esta reacción se observa para la fayalita (olivino rico en hierro) (birkeland, 1999).



Aunque la oxidación inorgánica es común e importante hay también una buena cantidad de oxidación por la acción bacterial, las bacterias derivan energía desde la oxidación de Fe, Mn, S y posiblemente otros elementos, incluyendo el fósforo (Ollier,1975).

Los químicos utilizan el término oxidación y reducción para nombrar la remoción de electrones y su adición en los átomos de algunos elementos, envueltos en el cambio químico, pero el oxígeno no necesita estar involucrado en todo esto, por ejemplo, el Fe puede estar combinado con S para formar FeS, y en este caso el Fe es oxidado (Ollier,1975).

La reducción es lo opuesto a la oxidación y tiene lugar usualmente en aguas que han recorrido sitios anaeróbicos. En muchos casos, la reducción se produce por medio de bacterias, materia orgánica (humus), etc. (Ollier,1975).

Muchos cationes de minerales silicatados son fácilmente convertidos a otro estado de oxidación tal como $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$; $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$. Un cambio en el potencial redox del ambiente en donde se encuentran tales minerales puede causar oxidación o reducción de estas especies. Para mantener la neutralidad electrostática de la estructura cristalina, algunos otros iones deben entrar o marcharse del enrejado. Estas causas hacen que el enrejado comience a ser inestable y más susceptible para otra reacción de meteorización tal como hidrólisis, o se altera para formar otra especie mineral (Ollier,1975).

Hidratación.

La hidratación es la adición de agua a un mineral. La hidratación es un importante proceso en la formación de arcillas y el agua puede estar incluso incorporada como parte de la estructura cristalina. La hidratación es una reacción exotérmica y envuelve un cambio de volumen considerable, el cual puede ser importante en la meteorización física, como la exfoliación y disgregación granular. La hidratación prepara la superficie del mineral para su próxima alteración permitiendo la transferencia de iones que tiene lugar con gran facilidad (Ollier,1975).

Hidrólisis.

La hidrólisis es la reacción química entre el mineral y el agua, ocurriendo entre los iones H_3O^+ o OH^- del agua y los iones del mineral. Esta reacción tiene lugar en cualquier momento cuando un mineral esta en contacto con el agua (Ollier,1975).

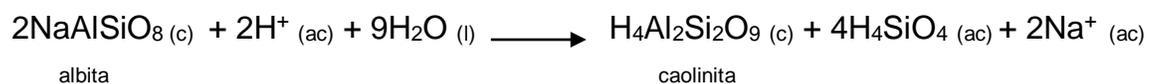
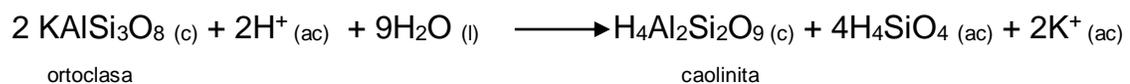
Una clara demostración de hidrólisis puede ser obtenida por mediciones de pH de las suspensiones después que un mineral se ha molido hasta polvo en agua pura. La concentración de iones H_3O^+ es de fundamental importancia en todas las reacciones de meteorización, debido a las siguientes razones:

(1) Están disponibles desde un gran número de fuentes, y si aumenta la concentración del ion H_3O^+ disminuye la solubilidad del SiO_2 y del Al_2O_3 , el cual conduce a la formación de minerales de arcilla.

(2) Los iones H_3O^+ combinados con iones OH^- (los cuales tienden a aumentar durante la hidrólisis) son removidos desde el sistema y permiten la hidrólisis continua.

(3) Estos iones reemplazan fácilmente otros cationes, es decir, ocurre un intercambio catiónico (Ollier,1975).

Las siguientes reacciones ilustran el proceso de hidrólisis, en donde no se forman productos sólidos, en este caso se dice que la meteorización de un mineral aluminosilicatado es congruente (Birkeland, 1999).



La meteorización química, es un proceso continuo y su evolución dirige la formación de suelos. En sedimentos, el contenido y la naturaleza de la roca parental han sido determinados por la información geoquímica incluida en el grado de meteorización que ha presentado los minerales primarios en el perfil (Hongbing et al; 2004).

En cuanto a la meteorización de aluminosilicatos, difiere de la meteorización de rocas carbonáticas en varios aspectos importantes; primero la disolución de rocas carbonáticas no es afectada apreciablemente por la topografía ya que, por ejemplo, la disolución de carbonatos en relieves altos (o elevaciones) y en condiciones de bajo relieve ocurre con la formación de aspectos de *karst* (Berner, 1995 en Hongbing et al; 2004). Segundo, las velocidades de disolución de los carbonatos es más grande que para los aluminosilicatos, como ejemplo 10^6 ordenes de magnitud más grande que la del granito en experimentos de laboratorio bajo condiciones neutras de pH (Hongbing et al; 2004).

Tercero, la meteorización de rocas carbonáticas puede contar más con el volumen del residuo líquido (Berner, 1995 en Hongbing et al; 2004).

Cuarto, los procesos de meteorización para rocas carbonáticas son comparativamente complicadas ya que, se puede dividir estos procesos en dos etapas: la primera, donde se presenta el lavado de rocas carbonáticas y la acumulación de residuos insolubles (formando suelos residuales) y la segunda para la meteorización del suelo residuo (Wang et al; 1999 en Hongbing et al; 2004).

Quinto, la génesis de los suelos ricos en arcillas que infrayacen a rocas carbonáticas ha sido debatido por varios años, en la actualidad cinco hipótesis han sido sugeridas para interpretar tales formaciones: (1) La acumulación de residuos insolubles desde la roca carbonática infrayacente. (2) Los suelos formados por procesos de disolución, reemplazamiento y precipitación etc. que infrayacen a rocas carbonáticas. (3) la depositación de arcillas en la superficie baja de rocas carbonáticas transportadas

fluvialmente desde posiciones topográficamente altas. (4) la meteorización de cenizas volcánicas las cuales caen en la superficie de rocas carbonáticas. (5) la meteorización de sedimentos eólicos de grano fino originados en regiones distantes (Hongbing et al; 2004).

2.8 Meteorización Biológica.

El colapso de las rocas y minerales es grandemente controlado por las plantas, animales y bacterias. La meteorización biológica es una combinación de los efectos de la meteorización física y química, destacándose:

La simple fractura de las partículas, ya sea que los animales lo realicen para alimentarse o construir sus madrigueras o por la presión ejercida en el crecimiento de raíces (Ollier,1975).

Transferencia y mezcla de materiales, principalmente realizado por animales, por medio de la movilización de materiales minerales. Simples efectos químicos, cuando ocurre enriquecimiento de las soluciones debido al CO₂ producido por la respiración. Efectos de complejos químicos, tal como quelatación, y la formación de complejos de sustancias orgánico-minerales. Efecto del pH en la superficie, este es debido grandemente a la respiración, pero también por los efectos químicos. Las reacciones de cambio por el cual las plantas absorben materiales causan cambios en el pH. Las plantas absorben el CO₂ durante el día y no así en la noche, siendo un cambiador del pH (Ollier,1975).

2.9 Comportamiento geoquímico en el ambiente exógeno.

Para poder construir y entender los procesos que se han llevado a cabo, tenemos que conocer cómo se movilizan los elementos a medida que los minerales son afectados por los agentes de meteorización.

Como ya se había mencionado, tanto el Ca²⁺ como el Mg²⁺ son los constituyentes esenciales del mineral *dolomita*.

Calcio.

Durante la meteorización química, los minerales que contiene Ca^{2+} se descomponen, y este metal pasa a la solución en forma de bicarbonato. Sin embargo, en la zona de meteorización queda retenido temporalmente algo de Calcio en forma de carbonato o de sulfato. También el Ca^{2+} , a semejanza del Na^+ , no puede ser absorbido notablemente por las arcillas y en consecuencia, la mayor parte del Ca^{2+} que se libera por la meteorización no se incorpora a los hidrolizados (Rankama y Sahama, 1954).

Magnesio.

Durante la meteorización química, el Magnesio se libera principalmente en forma de cloruro, MgCl_2 , y de sulfato, MgSO_4 , solubles. Otra parte del Mg es transportada en forma de partículas minerales finas sin descomponerse químicamente o de minerales arcillosos que contienen Mg^{2+} y que proceden principalmente de la meteorización de las rocas básicas y ultrabásicas. Esta parte termina por depositarse en los hidrolizados y una tercera porción del Mg^{2+} se incorpora a las arcillas gracias a reacciones de intercambio de bases (Rankama y Sahama, 1954).

El ciclo del magnesio difiere en forma bastante pronunciada del ciclo del calcio. El calcio supera a los restantes cationes disueltos en las aguas de los ríos, pero en el mar es extraído en su mayor parte de la solución por precipitación en forma de carbonato, provocada por los organismos marinos o por procesos inorgánicos. A consecuencia de esto el agua de mar contiene poco Ca disuelto y por el contrario, el Mg^{2+} es casi tan abundante en el agua de río como en el mar (Rankama y Sahama, 1954).

Elementos Traza.

El elemento traza se refiere a cualquier elemento que no es un componente significativo en un mineral, es decir, no forma parte de la fórmula química del mineral (Brownlow, 1996). El mismo autor propone otra definición, en donde indica que, aquel

elemento en donde su concentración en la corteza es menor que 0,1 % en peso corresponde a un elemento traza.

En lo que respecta a la *dolomita*, y como se indica en la figura 1, los iones que comúnmente se incorporan en la estructura cristalina del mineral son Fe^{2+} , Sr^{2+} y Mn^{2+} siguiendo la primera de las reglas de Goldschmidt en donde propone que si dos iones tienen similares radios y la misma carga, ellos podrían entrar en la estructura de mineral con igual facilidad (si un elemento es traza y el otro es un elemento mayoritario, se dice que el elemento traza es camuflageado en la estructura (Brownlow, 1996).

También se puede incorporar el Na^+ en la estructura, y como se indica en la tercera regla de Goldschmidt, si dos iones tienen similar radio pero diferente carga, el ion con mayor carga será preferiblemente concentrado, si el elemento traza es el que posee menor carga se dice que es admitido en la estructura (Brownlow, 1996).

Sodio y Potasio.

Algunos silicatos (feldespatos alcalinos, leucita, actinolita) se disuelven por completo durante la meteorización. El Na^+ y el K^+ que quedan en libertad permanecen en solución iónica, mientras que otros iones como el aluminio reaccionan con la sílice para formar minerales arcillosos y quizás también para dar moscovita con una parte del potasio (Rankama y Sahama, 1954).

La meteorización de las micas puede ser diferente, con frecuencia solo se extrae el K^+ de la estructura, aunque una pequeña parte se queda en la trama alúmino-silicatada, de la que derivan los minerales arcillosos de los sedimentos de hidrolizados (Rankama y Sahama, 1954).

Puesto que el Sodio es extraído de las rocas durante la meteorización, su cantidad absoluta disminuye en los sedimentos de hidrolizados que se forman a causa de la descomposición química. Por el contrario, el K^+ pasa primero a la disolución pero

no permanece disuelto, sino que es absorbido en gran parte e incluso concentrado en las arcillas. También se ha pensado que la diferencia en el comportamiento del Na^+ y el K^+ durante la meteorización se debe a que el feldespato potásico es más resistente que la plagioclasa, lo que produce una acumulación inicial de K^+ (y Bario) en el feldespato potásico durante la descomposición de la plagioclasa. También es conocido que las plantas utilizan mucho el K^+ , desapareciendo así del ciclo para formar compuestos orgánicos relativamente insolubles (Rankama y Sahama, 1954).

Hierro.

El paso más importante que se genera en el ambiente exógeno cuando esta presente el hierro es la oxidación de la forma ferrosa a la férrica por el oxígeno atmosférico o por el disuelto. En último término, la oxidación es la causa de la precipitación de Fe^{3+} y puede originar extensos yacimientos de este metal. Los factores primarios que influyen sobre la forma de migración del hierro son la presencia o la falta de oxígeno y de dióxido de carbono (Rankama y Sahama, 1954).

A diferencia de los metales alcalinos y alcalinotérreos, el Fe no es estable en las soluciones de la meteorización, en comparación con el Manganeseo, los compuestos de Fe que se forman durante la meteorización son menos solubles y menos estables. Sin embargo, los óxidos de Fe se convierten en parte, en hidróxidos férricos por la acción del dióxido de carbono y el agua. Así se forma carbonato ferroso como producto intermedio, en la meteorización laterítica que se verifica en condiciones tropicales y subtropicales, se acumula el hierro en forma de hidróxido férrico en los residuos de la meteorización, junto con el hidróxido de aluminio (Rankama y Sahama, 1954).

El hierro solo puede existir en presencia de oxígeno en forma de iones férricos, en soluciones ácidas, estas soluciones de pH menor que 3 son bastante raras en la naturaleza. En los demás casos, el Fe^{3+} se precipita en forma de hidróxido férrico, al

principio, como un coloide; sin embargo, el hidróxido ferroso es inestable y no se conoce en forma de mineral, solo se encuentra mezclado con el hidróxido férrico.

Puesto que el Fe^{3+} solo puede emigrar en solución verdadera en las aguas ácidas, se diferencia del aluminio, que puede hacerlo tanto en soluciones ácidas como básicas, precipitando sólo en las proximidades de la neutralidad; al neutralizarse una solución ácida de la meteorización, lo primero que precipita es el hidróxido férrico, mientras que el aluminio sigue en disolución hasta llegar a un pH mayor, en consecuencia, se pueden separar el hierro y el aluminio, aunque no de una forma cuantitativa (Rankama y Sahama, 1954).

Manganeso.

Durante la meteorización, el Manganeso se disuelve principalmente en forma de bicarbonato, $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ y se comporta como el Fe a este respecto. El Mn se disuelve en las aguas que contienen CO_2 y sulfatos con más facilidad que el hierro y los compuestos manganosos son más estables en solución que los ferrosos. La razón Mn / Fe en las aguas carbonatadas es de 5:1 aproximadamente, y en las sulfatadas viene a ser de 1:1. Debido a la mayor estabilidad del bicarbonato manganeso, el Mn puede concentrarse algo con respecto al Fe, en soluciones de la meteorización si las condiciones son favorables. La descomposición del bicarbonato da origen a compuestos de Mn^{4+} . En la zona de la meteorización el carbonato se convierte directamente en óxidos e hidróxidos mangánicos. A este respecto, el manganeso se comporta como el Fe, y la formación de los hidróxidos es un paso importante en el ciclo de ambos metales, la regla general es que, tanto el Fe como el Mn, se disuelven a potenciales redox bajos y se precipitan a los altos.

El Mn alcanza su máxima solubilidad en las soluciones ácidas cuando esta en forma bivalente, el Mn^{2+} se oxida con facilidad a tetravalente cuando las soluciones de la meteorización se ponen en contacto con el oxígeno atmosférico o con el disuelto en los lagos o en las aguas costeras superficiales del mar. La oxidación puede verificarse ya en la solución original de la meteorización, al principio, el Mn^{4+} permanece en

solución en forma de hidróxido coloidal, estabilizado probablemente por coloides orgánicos; en condiciones favorables, el Mn se precipita en forma de $Mn(OH)_4$ o de MnO_2 finamente dividido. La precipitación es casi cuantitativa y se verifica con frecuencia en las aguas dulces (Rankama y Sahama, 1954).

Se precipita Mn cuando se desprende el CO_2 del bicarbonato por la acción de las bacterias o por oxidación, las bacterias pueden consumir también las sustancias orgánicas que actúan como coloides protectores, en estos casos el Mn se precipita en forma de carbonato o de hidróxido. El Mn precipitado por los procesos indicados se deposita cuantitativamente en los sedimentos de oxidados, con frecuencia en forma de concreciones, nódulos y placas.

En condiciones reductoras, el hidróxido de manganeso precipitado puede volver a disolverse, las condiciones más favorables para una precipitación irreversible del Mn comprenden un medio oxidante (de potencial redox elevado) y la existencia de pequeñas cantidades de carbonato cálcico sólido (pH relativamente elevado) (Rankama y Sahama, 1954).

3. Trabajos Previos.

Como se mencionó al inicio de este trabajo, se han realizado estudios en la zona de Guacuripia desde la década de los años 50, motivados en parte, a las mineralizaciones de hierro y manganeso existentes en la zona y por otro lado, debido a la presencia del cuerpo dolomítico más grande y uniforme de toda la Guayana según González (1965) que aflora en la parte norte, relacionado éste con dichas menas y también por ser utilizada en la industria metalúrgica como fundente para la elaboración de acero.

Esta serie de trabajos constan de Tesis de Grado en su mayor parte realizadas en la Universidad de Oriente (González (1965); Barbato y Bertani (1981); Pérez y Villarroel (1998)) y por publicaciones especiales como la realizada por Morrison (1953) y en revistas como el Boletín de Geología (Drovenik et al. 1967); en donde se puede encontrar, descripciones tanto del mármol dolomítico como de las rocas que lo circundan.

En algunos de estos trabajos se ha discutido un posible origen para el mármol dolomítico, y para este fin Morrison (1953) en su informe geológico, realiza una serie de inferencias explicando que, inicialmente se trataba de un sedimento que fue sometido a un moderado metamorfismo termal, el cual motivó recristalización completa.

Igualmente González (1965) realizó perfiles estructurales tanto del mármol dolomítico como para el mineral de manganeso, para así definir la forma de ocurrencia del material en profundidad.

Posteriormente Drovenik *et al.* (1967) hace una referencia particular acerca del mármol de Cerro Hacha, el cual él llama mármol forsterítico y explica brevemente que el mármol dolomítico se ha derivado de dolomita sedimentaria con un alto contenido en SiO₂ en capas individuales y que luego fueron metamorfizadas a “mármol forsterítico” el cual reconvirtió, en mármol dolomítico en la etapa del metamorfismo más bajo.

Paralelo al estudio del cuerpo dolomítico, se llevó a cabo extensos análisis y descripciones para la mena de manganeso, todo con el fin de poder elucidar cuál podría

ser el origen del manganeso, y es aquí en donde hay diversas opiniones, Morrison (1953) en el apartado especial llamado *Origen del Mineral de Manganeso*, expone que el mineral de Mn en Upata es del tipo residual, derivándose por procesos de oxidación y meteorización de la roca original. Según este autor, se concentró debido a migraciones descendentes tanto en solución como en suspensión coloidal, en aguas meteóricas y simultáneamente ocurre la disolución de sílice y alúmina bajo un similar proceso. La roca original que propone como fuente de manganeso son los esquistos hornabléndicos, en donde la fuente de manganeso es la horblenda que pasa lateralmente a óxidos de manganeso.

Por otro lado, Drovenik *et al.* (1967) postuló para el origen del manganeso que, una cuenca semicerrada presenta suficientes posibilidades para la formación de sedimentos en las facies de óxidos y carbonatos, se menciona en este trabajo que es muy conocido la coexistencia de óxidos y carbonatos en los yacimientos tanto sedimentarios como metamórficos de menas manganesíferas y ferruginosas en donde se conserva el carácter sedimentario original.

También agrega que, en los yacimientos sedimentarios, las transiciones a veces son continuas desde las menas carbonatadas depositadas en la parte más profunda de la cuenca, hasta las menas oxidadas presentes en las cercanías de las líneas de playa. Las menas manganesíferas se desarrollan bajo condiciones de transición.

Como principal fuente de manganeso Drovenik *et al.*; (1967) propone (en el apartado especial de *Protomenas*) a rocas manganeso-silicadas y que dentro de este grupo se encuentran las rocas rhodonítico-espesartíticas y las gonditas; propone también sedimentos químicos hoy convertidos en cuarcitas ferruginosas y mármol dolomítico manganesífero. Aclara que a pesar de no observarse carbonatos ni en las gonditas ni en las menas, se puede decir que hay una cierta participación de los carbonatos en los sedimentos originales que conforman las rocas manganeso-silicadas, este argumento se apoya en la presencia de grafito (y posiblemente la pequeña cantidad de sulfuros) en la mena y las gonditas, indicando un ambiente reductor durante

la sedimentación, es por ello que, por lo menos parte del manganeso se precipitó en la forma de carbonato.

Por otro lado, se han realizado otros tipos de estudio de interés en la zona, como es el caso de Barbato y Bertani (1981) en donde se habla de “emanaciones radioactivas de cierta cuantía” y proponen en su trabajo aspectos minero-yacimentarios, obteniendo como causa de dichas radiaciones, a difusiones de sales de uranio y thorio en las menas ferromanganesíferas de Guacuripia.

El trabajo más reciente que se tiene acerca del mármol dolomítico, ofrece estimaciones acerca de la explotación de dicho cuerpo como cantera, Pérez y Villarroel (1998) determinan reservas de Dolomita en el orden de los 21,53 millones de toneladas, de las cuales se consideran reservas probadas alrededor de 2,24 millones de toneladas; 8,97 millones como reservas probables y cerca de 10,32 millones se consideran reservas posibles. Este trabajo se realizó, en base a un estudio de mercado sobre los diversos usos de la Dolomita y su aplicación en nuestra principal industria como lo es la siderúrgica. La calidad de la mena debe cumplir con las exigencias técnicas de SIDOR, es decir: mínimo 16% de MgO y CaO, máximo 8% de sílice y 7% R₂O₃ (Al, Fe y Mn).

También es posible encontrar en la bibliografía internacional estudios realizados a rocas sedimentarias carbonáticas que se sospechan pertenecen al pre-cámbrico (como lo es el caso del encontrado en Guacuripia) y en donde Veizer (1977) discute la variación encontrada en cuanto a composición para rocas carbonáticas con respecto a la edad, afirmando que, hay un aumento en las proporciones de Fe_{total} / Al_2O_3 ; Fe^{2+} / Al_2O_3 ; MnO / Al_2O_3 ; MnO / Fe_{total} ; MgO / CaO desde el Cenozoico hasta el Arqueano. Sin embargo, para la relación MgO / CaO si se dividen Dolomitas puras y calizas dolomíticas, no se encuentra una relación significativa con respecto a la edad para ambos grupos y por lo tanto la tendencia secular es debida a las altas proporciones de

Dolomitas en las secuencias antiguas y no es debido a un aumento progresivo de dolomitización epigenética de calizas con el incremento de la edad.

Al realizar sus estudios se determinó que, Ca, Mg, Fe y Mn están presentes principalmente en la estructura cristalina de calizas y Dolomitas.

Este hecho se refleja en los valores obtenidos para una serie de muestras en donde la distribución de Fe es muy homogénea y como consecuencia, el Fe debe sustituir al Mg^{2+} y al Ca^{2+} en la estructura cristalina de las calizas y Dolomitas.

Tabla 2. Contenido de Hierro total en Calizas y Dolomitas. (Tomado de Veizer, 1978).

N° de la Muestra	CaO (%)	MgO (%)	Fe total como Fe_2O_3 (%)
178	30,59	18,23	3,14
179	29,87	18,27	2,67
182	30,75	18,30	2,27
183	57,34	0,21	0,98

Así mismo, el manganeso se correlaciona positivamente solo con Fe total y Fe^{2+} y es por lo tanto razonable asumir que el factor dominante es la sustitución isomórfica (con el Fe^{2+}) en la estructura cristalina de la calcita y la *dolomita*.

Por otro lado, para verificar esta tendencia secular, se debe comparar con los datos obtenidos en estudios similares en otros continentes. Los resultados disponibles para el Supergrupo Transvaal (Proterozoico bajo) en Sur África muestran elevadas concentraciones similares de Fe y Mn. Debido a la fuerte sustitución de Fe^{2+} por Mg^{2+} y Ca^{2+} en la estructura cristalina de calizas y *dolomitas*.

De igual manera, la relación secular del Fe total para calizas y Dolomitas reportadas en la publicación del mismo autor, se encuentra en concordancia con los datos de carbonatos ubicados en la Plataforma de Rusia y Norte América.

Así mismo, Veizer y Garrett (1977) mencionan que K, Rb y Na están asociados con las fases aluminosilicatadas, particularmente illita y feldespatos-K, mientras que su correlación con los constituyentes carbonáticos no son significativos o negativos.

Tabla 3. Correlación de la Matriz de Rb, K₂O y Na₂O con Al₂O₃, CaO y MgO. (Tomado de Veizer y Garrett, 1978).

	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
Rb	+0,884	+0,628	+0,943	+0,601	N S.	-0,367
K ₂ O		+0,433	+0,817	+0,575	N S.	-0,376
Na ₂ O			+0,768	+0,504	N S.	-0,282

N S. No significativo estadísticamente en 95 % de confianza.

Las relaciones K₂O/ Al₂O₃ y K/Rb se correlacionan positivamente con la edad geológica mientras que no se observaron tendencias seculares para los otros parámetros.

También se han realizados trabajos acerca de la química de los ambientes de depositación de sedimentos antiguos, ya que a pesar de existir una clasificación detallada, los criterios para distinguir los ambientes de depositación marinos y de agua dulce en sedimentos no clásticos son muy escasos; es por ello que Dasgupta et al; 1998 al trabajar con estos sedimentos logró construir un sistema de 4 componentes CaO-MgO-Na₂O-K₂O para poder conocer el ambiente (agua fresca o salina). Se obtuvo que la mayoría de las formaciones de hierro bandeadas del Arqueano y Proterozoico son de origen marino; algunos del Neoproterozoico y siempre formaciones de hierro bandeado y proterozoico y depósito de manganeso fanerozoico y cherts parecen haber estado depositados bajo condiciones de agua fresca.

La región muestra un agudo relieve topográfico de más de 200 m. Las colinas se levantan empinada y abruptamente de una zona llana meridional, alargándose en dirección general este-oeste. La constitución topográfica de las colinas esta sensiblemente determinada por los estratos casi horizontales del grupo Imataca. El miembro dolomítico tiende a la formación de las laderas escarpadas de contornos redondeados, mientras que las cuarcitas, aunque formando laderas del tipo descrito, producen formaciones topográficas de mayor irregularidad. Las crestas planas de los Cerros Hacha, Guacuripia y Paja deben su origen a la presencia del esquisto hornabléndico blando y meteorizado que yace sobre la dolomita (Morrison,1953).

El drenaje de la zona vierte en el río Guanaraparo y este brazo de agua, fluyendo de norte a sur, la atraviesa por el oeste. Allende el margen sur del sector levantado, el río torna al este y sigue un curso paralelo al rumbo de las colinas. Como la región esta situada a unos pocos kilómetros de una divisoria de aguas, el caudal del Guanaraparo es escaso, salvo después de los aguaceros torrenciales, muy frecuentes durante la estación de lluvias. A pesar de todo, la corriente es rápida. Durante la estación seca el Guanaraparo queda completamente sin agua (Morrison,1953).

Una peculiaridad del drenaje es la ausencia de una corriente en el valle que separa los Cerros Hacha y Guacuripia, mientras que en el flanco norte del Cerro Jiménez los canales de drenaje están claramente definidos, al parecer cuando el lecho rocoso es dolomítico el desagüe es principalmente subterráneo, en tanto que sobre las cuarcitas es superficial (Morrison,1953).

Puede ubicarse caserios en la margen izquierda del río Guanaraparo bordeando el flanco sur-oeste de Cerro Hacha (Marrero, comunicación personal).

4.2 Geología Regional.

Provincia Geológica de Imataca.

La Provincia de Imataca esta situada en el extremo norte de la Guayana venezolana y ocupa una faja angosta entre el río Caura al oeste y el Estado Delta Amacuro al este (Gonzalez *et al.*,1980).La idea más difundida considera a las rocas de la Provincia de Imataca como un conjunto original de rocas silíceas de composición calco-alcalinas, con algunos episodios máficos y asociaciones menores de sedimentarias e itabiritas o formaciones de hierro (González *et al.*,1980).Las rocas incluidas dentro de la Provincia de Imataca han sido denominadas Complejo de Imataca.

Complejo de Imataca.

Según González (1980) las rocas que conforman este complejo afloran en la parte norte del Estado Bolívar, al este del río Caura y paralelamente al río Orinoco, hasta penetrar al Estado Delta Amacuro.

La litología presente se caracteriza por gneises félsicos y máficos intercalados con capas de cuarcitas ferruginosas, granulitas y cuerpos delgados interestratificados de rocas graníticas. En el área de Guacuripia, entre Upata y El Palmar, existen desarrollos delgados de mármol dolomítico. En todo el complejo las rocas leucocráticas predominan y constituyen aproximadamente el 80 % de la unidad, los gneises máficos constituyen el 10 % de la secuencia y el resto lo componen los gneises graníticos y escasas anfibolitas (González *et al.*,1980).Los conjuntos del Complejo de Imataca están intensamente metamorfizados, y pertenecen en general a la subfacies de granulita hornabléndica, de la facies granulítica (Chase,1965).

Referente a los contactos del complejo, no se posee evidencias claras, González (1980) considera que Imataca forma el basamento sobre el cual se depositó la unidad Carichapo-Pastora (Léxico, 1999).

En cuanto a la edad del Complejo de Imataca, se estima según González (1980) como 3500-3600 Ma. También se habla acerca de rejuvenecimiento y movilización parcial, originando emplazamientos de cuerpos intrusivos con edades entre 2700 y 2900 Ma.

Provincia Geológica de Pastora.

Según Menéndez (1968) se encuentra al sur de la Provincia de Imataca, separada de ésta en su parte oriental por la falla de Guri y en la parte occidental por la falla de Santa Bárbara; al sur esta limitada por la Provincia Geológica de Roraima. Se caracteriza litológicamente por una secuencia de rocas volcánicas ácidas y básicas y rocas sedimentarias asociadas que han sufrido un metamorfismo de grado bajo, el cual alcanza localmente la facies de la anfibolita.

La Provincia de Pastora comprende rocas cuya edad se estima entre los 2700 Ma y 2000 Ma.

Supergrupo Pastora.

El Supergrupo Pastora lo conforma la Formación Yuruari y el Grupo Carichapo, en donde este grupo lo integra la Formación Cicapra y la Formación El Callao.

A partir de los trabajos de Benaím (1972; 1974) las unidades del Supergrupo han sido identificadas, fuera del cinturón de rocas verdes de Guasipati, hacia el este hasta la frontera con Guyana y hacia el sur hasta las cabeceras del río Cuyuni, en los cinturones de rocas verdes de La Introducción y de El Dorado (Menéndez, 1994; 1995), donde infrayace discordantemente al Grupo Botanamo (Léxico, 1999).

Grupo Carichapo.

Se encuentra una buena sección expuesta en el área de El Manteco-Guri y Upata –El Palmar.

En la región de El Manteco-Guri, la Formación Carichapo esta constituida por anfibolitas de color gris verdoso oscuro a negro, grano fino, densas a finamente foliadas. Estas rocas representan lavas básicas, tobas y brechas tobáceas afectadas por un metamorfismo regional de la facies de la anfibolita almandínica. En esta región, la sección de Carichapo contiene además capas delgadas subordinadas, lateralmente discontinuas, de metaftanita ferruginosa manganesífera de color gris rojizo a gris oscuro, que no llega a constituir mena de hierro. El Grupo Carichapo esta en contacto concordante y transicional con la suprayacente Formación Yuruari (Menéndez, 1968; 1972; Espejo, 1972). El contacto inferior sedimentario es desconocido; invariablemente esta intrusionada concordantemente por el Complejo de Supamo que aparentemente ha integrado la parte basal de la unidad en su zona de migmatitas. Se estima como edad mínima Proterozoico Temprano, según Menéndez (1994), para el grupo Carichapo (Léxico, 1999)

Formación El Callao.

Su localidad tipo se encuentra en el río Yuruari desde la desembocadura de la quebrada Iguana hasta 1,5 kilómetros aguas arriba, municipio autónomo El Callao del estado Bolívar.

La unidad consiste casi en su totalidad de metalavas de composición basáltica (Menéndez, 1972); comúnmente exhiben estructuras en almohadillas hasta de 2 m de diámetro. Las lavas almohadilladas son afáníticas y alternan con coladas no almohadilladas, de grano mas grueso y textura subofítica. La unidad ha sido afectada por metamorfismo regional de bajo grado, facies del esquisto verde, que localmente, en las zonas de contacto con masas graníticas, pasa a facies de la anfibolita Según Korol

(1965), la unidad suprayace en contacto concordante a la Formación Yuruari e infrayace a la Formación Caballape; las tres unidades integran su grupo Pastora.

Señala Menéndez (1968) edades alrededor de 2000 Ma.

Formación Cicapra.

Se ubica su localidad tipo en el río Yuruari; sector comprendido entre un punto situado a 500 metros de distancia al este del Paso Morichito y otro a un kilómetro al este de la quebrada Cicapra.

Esta formación consiste en un 80 % de esquistos anfibólicos-biotítico-epidótico-albítico generalmente muy pobres en cuarzo (González *et al.*, 1980).

Las rocas son de color verde azulado oscuro a medio, con esquistocidad pobre que se acentúa en las proximidades de los cuerpos graníticos mayores.

Presenta metamorfismo en la facies de los esquistos verdes; aumentando el metamorfismo hacia el norte y noreste de Guasipati a la facies de la anfibolita.

Al norte de Guasipati la formación es concordante con la Formación El Callao infrayacente y trancisional con la Formación Yuruari suprayacente (González *et al.*, 1980)

Se estima como edad mínima según Menéndez (1994) de 2200 Ma.

Formación Yuruari.

La localidad tipo se ubica en el sector del río Yuruari, entre un punto 1 km al este de la desembocadura de la quebrada Cicapra y otro unos 5 km al este del caserío de Pastora, municipio autónomo Roscio del Estado Bolívar.

La litología es esencialmente un producto de volcanismo dacítico o riodacítico muy bien desarrollado en su parte media y superior donde contiene lavas, brechas y tobas, además de areniscas y limolitas feldespáticas de estratificación delgada (Menéndez, 1994). En la parte inferior contiene filitas manganesíferas y grafiticas de estratificación fina, interlaminada con limolitas feldespáticas y con filitas cloríticas.

En la región de El Manteco- Guri, Espejo (1974) señala que la unidad suprayace concordante y transicionalmente a las metavolcánicas básicas de Carichapo; su relación con la Formación La Cuaima suprayacente es también concordante, localmente está intrusionada por granitos jóvenes (González *et al.*, 1980).

Estimaciones de Menéndez (1994) indican que el vulcanismo dacítico de la Formación Yuruari tuvo lugar hace 2.200Ma.

4.3 Geología Local.

Las rocas que afloran en Upata, específicamente en la zona de Guacuripia y que pertenecen al Grupo Imataca, han sido extensamente descritas y estudiadas en cuanto a su composición mineralógica y química (Morrison (1953), González (1965), Drovenik,(1967)) cobrando especial interés en el pasado por encontrarse la mena de manganeso asociada a ellas y por la continua explotación de mármol dolomítico, utilizada en la industria metalúrgica (elaboración de acero).

En trabajos anteriores, se ha descrito la mena de manganeso en dos regiones del Estado Bolívar, las cuales se han dividido de la siguiente manera : Zona manganesífera al Sur de Upata (se relaciona con el flanco norte de un gran anticlinal) según lo explicado por Cardona *et al.*, (1987); donde la mena se presenta entre las cuarcitas ferruginosas suprayacentes y los gneis infrayacentes y la Zona al Este de Upata o Zona de Guacuripia (proximidad inmediata de la zona de fallas de Santa María

y el mármol dolomítico) donde el horizonte de mena se encuentra intercalada entre la cuarcita y el **mármol dolomítico** infrayacente.

De acuerdo con Morrison (1953) no se ha observado el contacto inferior con el mármol dolomítico, solo se menciona la existencia de un “gneis antiguo” ubicándose a 150 m al Sur del Cerro Paja y a 4,6 Km al Sureste del pueblo de Santa María siendo la roca más antigua que se ha reconocido en el área y de relación discordante, ya que el mármol dolomítico reposa horizontalmente y suprayace al gneis.

Por otro lado Drovenik *et al.*,(1967) también hace referencia a gneis infrayacentes al mármol dolomítico en el flanco Sur del pequeño anticlinal de Cerro Pando II; en el río Chaguaramal y su tributario de la margen izquierda; en el río Santa Inés y gneis leucocráticos infrayacentes en la base de la parte occidental de San Rafael.

Los gneis tienen estructuras bandeadas, frecuentemente no homogénea. También se puede presentar en forma de augengneis con textura de grano fino a grueso y de color gris a gris claro y rojizo. Muestran foliación más o menos intensa y se hace más evidente en rocas muy micáceas. La composición mineralógica va a depender del tipo de gneis que se estudie en las diferentes localidades; encontrándose Cuarzo (29 hasta 47)% ; Plagioclasa (9 a 42)% ; Microclino (3 – 52)% variando la proporción considerablemente en los diferentes tipos de gneis ; Biotita (4-16)% ; cantidades considerables de moscovita en las rocas ricas en microclino y de anfíboles en las rocas con poco microclino ; se tiene circón, apatita, óxidos de hierro, rutilo, como minerales accesorio y sericita, clorita y epidoto constituyen productos secundarios de meteorización.

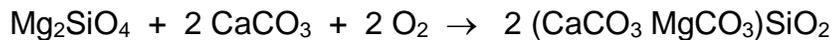
En la zona de Guacuripia el mármol dolomítico aflora a lo largo de 12 Km de distancia con algunas interrupciones, según Drovenik *et al.*,(1967) su extensión hacia el Este se encuentra indicada en la localidad de El Palmar (específicamente en Ganges II y III), también se infiere debajo de la mena de manganeso y del gneis caolinizado. Morrison (1953) sugiere que se la considere como formación del Grupo Imataca y que su sección tipo sea la ubicada en el extremo este del Cerro Hacha, con un espesor de

60 m. Esta sección esta expuesta en el flanco oeste del valle estrecho que separa los cerros Guacuripia y Hacha. En cuanto al espesor del cuerpo, se sabe que éste es variable debido a causas estructurales y estratigráficas. Menciona Drovenik *et al.*,(1967) que se encuentran espesores máximos de 70 – 100 metros en la parte central de la zona; en el lecho del río Chaguaramal se observan desde 50 – 55 metros, en contraste al encontrado en Cerro Pando II que es de 20 metros.

El mármol dolomítico que aflora en la zona, según Morrison (1953) es de una gran consistencia y uniformidad en cuanto a su coloración, textura y composición, presentándose toscamente cristalina (con diámetro aproximado de 3 mm) de color gris azulado claro a mediano con brillo perlino; pero en escasas localidades donde se encontró granulación fina el color llega a ser gris muy claro donde esta última parece estar sólo en la parte superior de la formación. En secciones finas muestra una textura granoblástica bien definida. En el trabajo presentado por Drovenik *et al.*,(1967) se describe de igual manera a la roca, acotando que en algunos casos el color oscuro se atribuye a la presencia de silicatos. El mismo autor especifica una composición mineralógica alrededor de 92 % dolomita (tomando en cuenta el constituyente de mezcla isomorfa de los componentes de hierro y manganeso) ; 3% de Calcita y casi un 5 % en silicatos.

En el trabajo que presenta Morrison (1953) se menciona la existencia de un material opaco, terroso de color marrón grisáceo (observado en secciones finas) que pueden ser óxidos de hierro y manganeso formados por meteorización. Sugiere que tales metales probablemente se encuentren en la roca no meteorizada como carbonatos en solución sólida con la dolomita. También se encontró siderita (observándose grandes cristales en una de las localidades). Todas estas ocurrencias se proponen como de origen supergénico.

También es posible encontrar “mármol forsterítico” en Cerro Abanico, donde se presenta evidencias de corrosión y resorción de la forsterita y que según Drovenik *et al.*,(1967) se ha desarrollado el agregado dolomítico por medio de la reacción



Encontrándose una composición mineralógica aproximada de

44,5 % Calcita pura

21,2 % Dolomita (con alguna mezcla isomorfa de carbonato de Mn y Fe)

31,0 % Forsterita (con alguna mezcla isomorfa de silicato de Mn y Fe)

1,2 % Hematina

2,1 % Óxidos y otros minerales (cuarzo, tremolita, Al_2O_3)

Se sugiere que las bandas locales de mármol forsterítico intercaladas en el mármol dolomítico local se encuentran en una fase de equilibrio. En este sentido puede presumirse que después del metamorfismo, la roca en las bandas mencionadas se componían de calcita y forsterita, hasta este punto, es probable que el mármol dolomítico se haya derivado de dolomita sedimentaria con un alto contenido de SiO_2 en capas individuales que fueron metamorfizadas a mármol forsterítico, el cual se convirtió en mármol dolomítico en la etapa del metamorfismo más bajo. En los estratos de dolomita sedimentaria originalmente pura y casi sin contenido de SiO_2 , el metamorfismo ha recristalizado a la dolomita que solo contiene pequeñas cantidades de forsterita y silicatos en general.

El mármol dolomítico expuesto en la parte occidental del Cerro Hacha y Abanico, explica Drovenik *et al.*, (1967) presenta algunos diques de granito leucocrático gris que lo atraviesan.

Se puede encontrar localmente de acuerdo a Drovenik *et al.*, (1967) una costra o película de 2-3 mm y que en algunos sitios alcanza algunos centímetros; de color gris oscuro o pardo-gris por efectos de la meteorización compuesta de óxidos de hierro y manganeso. La composición de una de estas costras (ubicada sobre el mármol dolomítico rico en calcita en el lado occidental de Cerro Abanico) es de 67 % Calcita; 18 % Dolomita ; cerca de 10 % de hidróxidos de Hierro y Manganeso y aproximadamente 5 % de minerales silicatados y Cuarzo. Las costras que se encuentran en Cerro Hacha contienen cantidades mayores de MnO (alrededor de 4 %). Según el mismo autor, esto

sugiere que las costras son producto de la meteorización dolomítica que hace aumentar las concentraciones de hierro y manganeso.

En cuanto a las rocas que suprayacen al mármol dolomítico Morrison (1953) menciona un contacto con el esquisto hornabléndico de carácter abrupto y discordante ya que no se observó gradación de la Dolomita al esquisto ni tampoco evidencias de angularidad.

Por otro lado, Drovenik *et al.*, (1967) describe rocas caolinizadas, rocas fuertemente meteorizadas, esquistos manganesíferos negros {esquistos cuarzo-biotítico (con grafito o granate) que forman luego gonditas }, esquistos anfibólicos.

El mismo autor explica que, las rocas caolinizadas contienen vestigios de la foliación original y algunas estructuras bandeadas, indicando así que originalmente se trataba de gneises. Se presentan en forma de arcillas lateríticas residuales.

También la presencia de rocas meteorizadas con cuarzo y feldespato caolinizados corresponden a pegmatitas y a granitos pegmatíticos con granos de (1-2) cm exhibiendo contornos bien preservados; en secciones finas se observan texturas vestigiales de sedimentos arenosos (correspondiendo a metaareniscas).

El espesor de la mena varía de 15 a 35 m por efectos de plegamiento constituido por esquistos manganesíferos y gneis caolinizados. Las bandas de rocas caolinizadas cuyo espesor varía entre 0,5 – 2 m muestran aumentos locales de espesor de hasta 5 m o más.

En cuanto a los esquistos manganesíferos, Drovenik *et al.*, (1967) describe dos secciones finas (de muestras de Cerro Hacha) encontrándose, esquisto cuarzo-biotítico compuesto de cuarzo (40 – 45) % y biotita (35-40)% comúnmente reemplazada por clorita a lo largo de los bordes; minerales opacos de mena (15-20)% como óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso; y grafito. Excepcionalmente se observan granos escasos de plagioclasa (25% An); microclino, etc y observándose las texturas vestigiales bien preservadas de la arenisca original.

El mismo autor indica que, por su contenido de grafito y a veces de granate generalmente alterado y reemplazado por óxidos de hierro y manganeso, la roca se aproxima a gondita con la cual se asocia estrechamente en algunos sitios y a la cual pasa gradualmente. Las rocas del tipo gondítico que Drovenik *et al.*,(1967) califica como rocas manganeso-silicatadas, son de color oscuro o negro debido a la presencia de mezclas de óxidos de manganeso, contienen también grafito en forma de hojas finas con una longitud cercana a 1 mm, utilizando la lupa se observan granates de color pardo en el cuarzo vidrioso gris. También se observan bandas delgadas de cuarcita (0,2- 0,5)mm alternandose con bandas gris oscuro a pardo (granatíferas, con 75% granate) proporcionando así gonditas con mayor o menos esquistocidad. También en algunas gonditas, se puede encontrar granos individuales de feldespato (oligoclasa y microclino); apatita; productos de meteorización; óxidos de manganeso; litioforita; goethita; hidrohematita; cloritas y biotitas. En algunos granates y en el cuarzo de las gonditas se observan sulfuros en forma ovalada, esféricas o irregulares con un tamaño de grano entre (0,001 y 0,15) mm, según su frecuencia se tiene pirrotita, pirita (pseudomorfa de pirrotita), calcopirita (y su producto supergénico covelita).

Adicionalmente, Drovenik *et al.*,(1967) describe la presencia de esquistos anfibólicos cerca del afloramiento de mena, en el corte a lo largo del contacto septentrional del mármol dolomítico (aprox 150 m al Sur de la carretera Tizón-Abanico) encontrándose a la roca de color verdoso oscuro y exhibiendo esquistosidad definida, con anfíbol (alrededor de 60-70 %); cuarzo y algo de plagioclasa, junto con epidoto, apatita, magnetita y hematina como minerales accesorios, posee textura nematoblástica con alternancia de bandas ricas y pobres en horblenda.

Para verificar la teoría según la cual el esquisto anfibólico pudiera ser fuente de manganeso se efectuó el análisis químico, evidentemente presente con el esquisto manganesífero y las gonditas. El análisis indica un contenido de MnO muy bajo (MnO=0,20%) y prácticamente insignificante en comparación con la proporción de Mn en las gonditas, cuyos análisis arrojan 10,9% y más de MnO es improbable que los esquistos anfibólicos sean protomenas de manganeso (Drovenik *et al.*,(1967))

Estos esquistos se presentan según Drovenik *et al.*, (1967) asociados con mena, esquistos manganesíferos y vestigios de gonditas, pero no se puede precisar su espesor, abundancia ni posición en la secuencia, encontrándose solo fragmentos en campo sin observarse los espesores "in situ".

En el informe que realiza Morrison (1953), para la localidad de Cerro Hacha, indica un contacto abrupto encontrado, con el esquisto hornabléndico y areniscas de grano grueso, laminada y convirtiéndose hacia arriba en cuarcitas ferruginosas. Se mencionan en este informe, dos series de cuarcitas, las cuales son del tipo ferruginoso y no ferruginoso. Las capas no ferruginosas, tienden a ser de granos más gruesos que las ferruginosas, con una coloración gris azulado claro, siendo muy densas y fuertemente cementadas con sílice cristalina. Las variedades más ferruginosas son generalmente laminadas, encontrándose delgadas capas de óxido de hierro intercalándose con estratos de granos cuarcíferos. Las cuarcitas representan las rocas más jóvenes del grupo Imataca en esta región.

En lo que respecta a lo señalado por Drovenik *et al.* (1967), las cuarcitas frescas tienen una gran dureza, son de color gris oscuro y cuando están meteorizadas presentan color pardo rojizo, con una consistencia más blanda. Poseen fina laminación alternando con bandas que contienen principalmente cuarzo y óxidos de hierro en porcentajes elevados. Esta laminación es una estratificación sedimentaria primaria, intensificada por la recristalización y diferenciación metamórfica. Las cuarcitas frecuentemente forman pliegues pequeños, simétricos apretados e isoclinales, observándose en la Fila al norte de Hacha y Abanico.

La composición mineralógica que se reporta en el trabajo realizado por Drovenik *et al.* (1967) de una muestra ubicada en la Fila del Norte (al norte de Cerro Hacha) es de Cuarzo (75%); Hematita (como magnetita 18,2 %); magnetita (4,8%); goethita (2%) y manganeso (0,16%).

Puede afirmarse casi con certeza, que la pequeña cantidad de Mn de las cuarcitas ferruginosas se relacionan con óxidos de Fe: magnetita y hematina.

El contenido de Fe en las mismas muestras es muy alto: entre 65,75 % y 67,50%, mientras que el contenido de aluminio (0,1%) es tan pequeño que prácticamente elimina por completo a los silicatos como fuentes de Manganeso.

5. Parte Experimental.

5.1 Etapa de Campo.

Esta etapa fue realizada en el mes de marzo del año 2002 y en los meses de marzo y junio del año 2004, por los Profesores Santiago Marrero y Jean Pasquali y consistió en revisar (previo a la visita de la zona) la literatura correspondiente a los trabajos realizados en años anteriores, así como lo concerniente a los mapas topográficos y geológicos que se lograron obtener. Luego de esto, se realizó la planificación de la salida, incluyendo la estrategia de muestreo, disponibilidad de transporte, presupuesto, alojamiento, vías de acceso y poblados más cercanos.

La recolección de muestras consistió en revisar aquellos cerros que se reportan en la literatura y que describen el mármol fresco, caminando a lo largo de éstos de manera horizontal hasta llegar a la parte más alta del cerro. También se pudo tomar muestras en aquellos puntos donde afloraba el mármol en la carretera (Estación 2).

En la figura 3 se presenta un mapa físico de la zona, donde se señala la ubicación de las cuatro estaciones de estudio. Así mismo en la tabla 7 (apéndice) se especifica la ubicación en coordenadas UTM para cada muestra.

La figura 4, ilustra la posición en el afloramiento de las muestras recolectadas en Cerro Abanico.

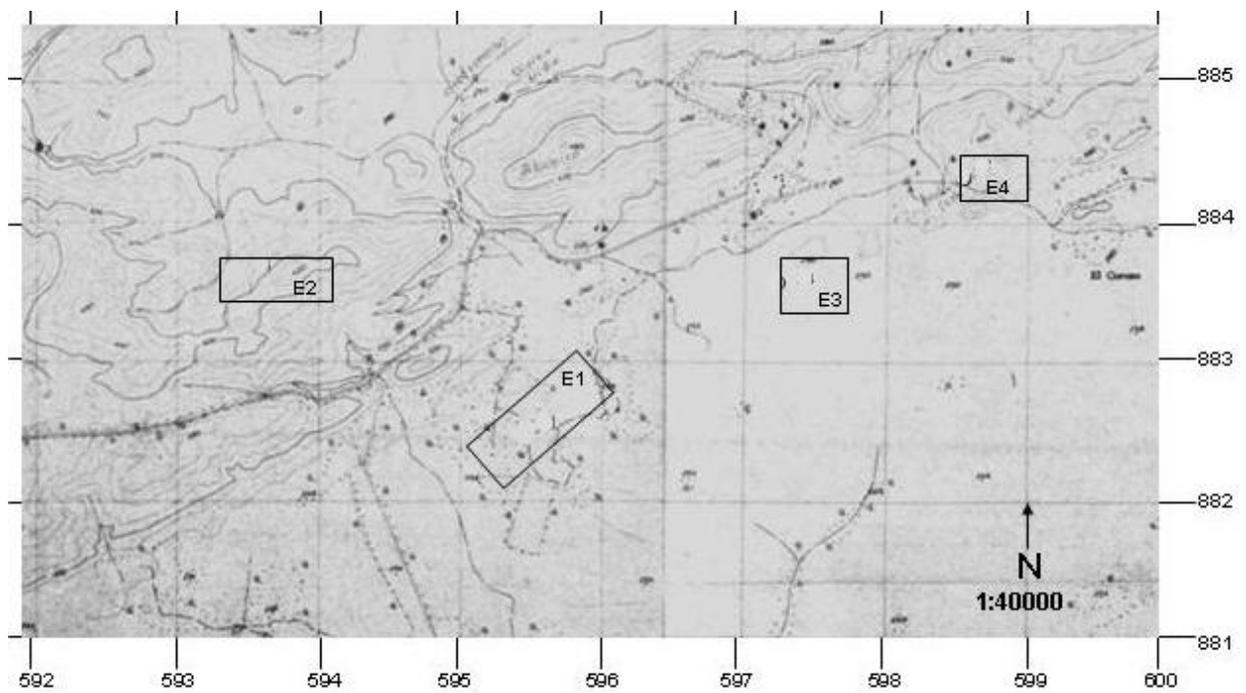


Figura 3. Ubicación de las estaciones de estudio



Figura 4. Posición de las muestras recolectadas en Cerro Abanico.

5.2 Etapa de Laboratorio.

Para realizar en forma detallada el estudio de los elementos propuestos y así poder observar su comportamiento en el ambiente de meteorización, tanto en la fracción carbonática como en el residuo, se realizó el procedimiento recomendado por Robinson, (1980) el cual sugiere la disolución de la muestra en dos etapas; en donde la solución de la fracción carbonática se realiza a unas condiciones específicas para evitar el aporte que pueda ejercer la fracción no-carbonática a la concentración en la solución.

En primer lugar, las muestras fueron lavadas con agua y se dejaron secar por 24 horas. Se pulverizó cada una de las muestras en el equipo Shatterbox, durante 5 minutos para luego ser pasadas por un tamiz de 200 mallas para conseguir un material homogéneo.

Luego se pesó aproximadamente 1 g de cada una de ellas en vasos de precipitado de 100 ml, seguidamente se agregaron 10 ml de H₂O destilada y 25 ml de HCl 2 M, con agitación ocasional. Se dejó reaccionar por 2 horas a temperatura ambiente. Luego de transcurrido el tiempo se filtró cuantitativamente y por gravedad. La solución se recuperó directamente en un balón aforado de 50 ml para finalmente ser enrrasado. El residuo se dejó secar por 24 horas a temperatura ambiente.

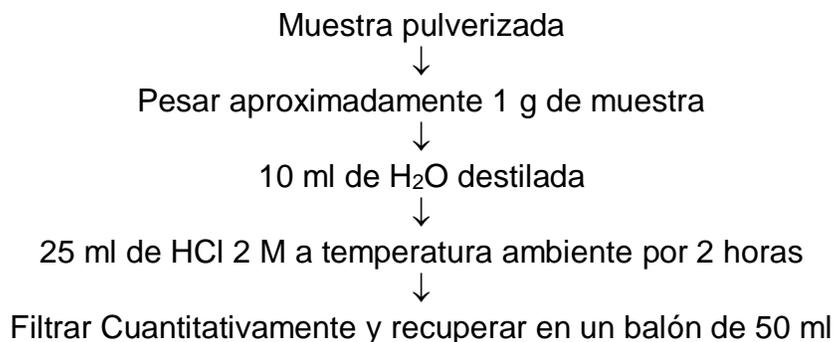
En vista que el residuo obtenido no era suficiente para llevar a cabo la segunda etapa de disolución, se procedió a realizar una nueva separación, pero utilizando aproximadamente 7,5 g de la muestra, luego se añadió 75 ml de agua destilada y 188 ml de HCl 2 M con agitación ocasional durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se filtró el residuo y se dejó secar por 24 horas.

Este residuo obtenido es el que se utilizó para la segunda etapa de disolución.

La segunda etapa de disolución consistió en pesar aproximadamente 0,25 g del residuo y 1,25 g del fundente; una mezcla de metaborato de litio y tetraborato de litio en relación 1:1 en crisoles de grafito limpios y previamente pulidos. Luego, se llevó a la mufla a una temperatura de 900 °C por 50 minutos. Finalizado el tiempo de fusión, se esperó a que los crisoles llegaran a temperatura ambiente para transferir cada perla a vasos de precipitado de 100 ml, se le añadió de 10 a 15 ml de HNO₃ al 10 % y con agitación continua se calentó a 40 °C hasta que se disolvieran completamente. Ya finalizada la disolución, se esperó que la solución llegara a temperatura ambiente y se trasvasó cuantitativamente a un balón aforado de 50 ml.

El siguiente esquema, ilustra lo anteriormente expuesto.

Primera Etapa de Disolución.



Segunda Etapa de Disolución.

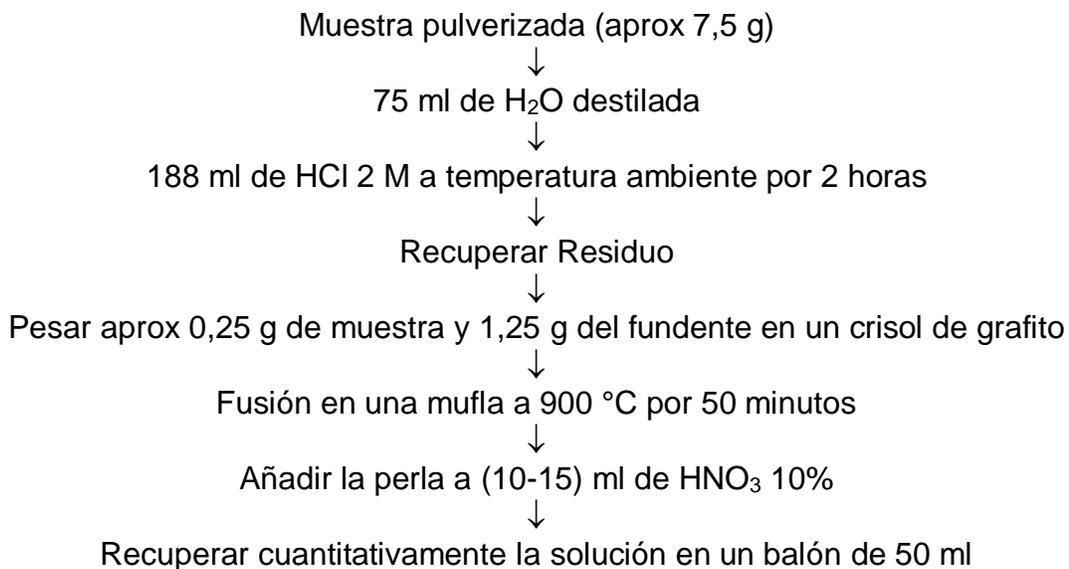


Figura 5. Diagrama de flujo para la disolución de la muestra.

Para determinar la concentración de los elementos químicos de interés, se utilizó el Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo 703, utilizando para ello patrones de concentración conocida, para así elaborar las curvas de calibración correspondientes.

Determinación de la Composición Mineralógica.

Para realizar el análisis mineralógico, se trabajó con las muestras pulverizadas y se homogenizó utilizando para ello el mortero de ágata. Luego, se colocó en el portamuestra y fue llevado al equipo de Difracción de Rayos X Bruker-AXS, modelo D8 Advance, donde las condiciones de trabajo fueron, barrido con el goniómetro de los 2° a 88° a una velocidad de $2^{\circ} / \text{min}$, para así obtener el difractograma correspondiente. La interpretación de los espectros se realizó con la ayuda del software de evaluación EVA.

6. Presentación y Discusión de Resultados.

En vías de poder dar cumplimiento a los objetivos planteados se presentan a continuación los resultados obtenidos para las muestras recolectadas en cada estación de la región de Guacuripia, en donde se realizaron gráficos que relacionan la variación en la concentración de los elementos de estudio con respecto a la alteración en la roca. En la tabla 4 (apéndice) se encuentra en detalle las concentraciones obtenidas para cada muestra.

Las gráficas que se realizaron para ilustrar la variación en la concentración con respecto al avance de la meteorización, se han organizado de manera que las ubicadas en la parte izquierda de la página, corresponden a las concentraciones de los elementos de estudio obtenidas en la primera etapa de disolución de la muestra (HCl 2 M) asociándose a la fase carbonática, y en la derecha de la página se encuentra los resultados obtenidos para las concentraciones de cada elemento en la segunda etapa de disolución de la muestra (solución obtenida de la fusión del residuo), asociándose a la fase silicatada.

La discusión de esta variación en la concentración es acompañada con los resultados que se obtuvieron por medio del análisis mineralógico (DRX).

6.1 Estación 1.

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos en la primera estación, la cual puede ser ubicada en la figura 3 como E1. En esta sección fueron recolectadas 2 costras de meteorización, 2 rocas semi-alteradas y 2 rocas frescas; para poder elaborar los gráficos correspondientes a la variación en la concentración del elemento con respecto a la meteorización, se tomó el promedio de la concentración obtenida en los pares de rocas frescas, semi-alteradas y costras.

En la tabla 5 (apéndice) se encuentran en detalle las concentraciones obtenidas, así como el promedio calculado para las muestras.

Como se puede observar en la figura 6, la variación en la concentración de los elementos de estudio para ambas fases es pequeña cuando se compara a la roca fresca con la semi-alterada, haciéndose más aguda cuando se compara la concentración de la muestra semi-alterada con respecto a la costra; también se observa en algunos casos que los pares de elementos asociados siguen la misma tendencia (aumentar o disminuir su concentración según el caso) y en otros siguen comportamientos diferentes.

Calcio y Magnesio.

Se tiene muy poca variación en la concentración de Ca para las muestras que fueron tratadas con HCl diluido cuando se relaciona a la muestra fresca con la semi-alterada, indicando así que la *dolomita* (mineral que según Morrison (1953), conforma el 90 % de la roca y que contiene Ca como elemento mayoritario) no ha sido grandemente afectada por la meteorización, cuando se compara la concentración en la roca semi-alterada con la costra, se observa un incremento desde aproximadamente 20 % hasta alcanzar un 30 %.

Este aumento en la concentración de Ca en las muestras con mayor alteración es inesperado, ya que este metal pasa fácilmente a solución en el ambiente exógeno, cuando colapsa la estructura de los minerales que lo contienen y es poco retenido en las arcillas (Rankama y Sahama, 1954), además de encontrarse en este caso, incorporado en la estructura de un mineral inestable ante los agentes de meteorización, como lo son los carbonatos (*dolomita*).

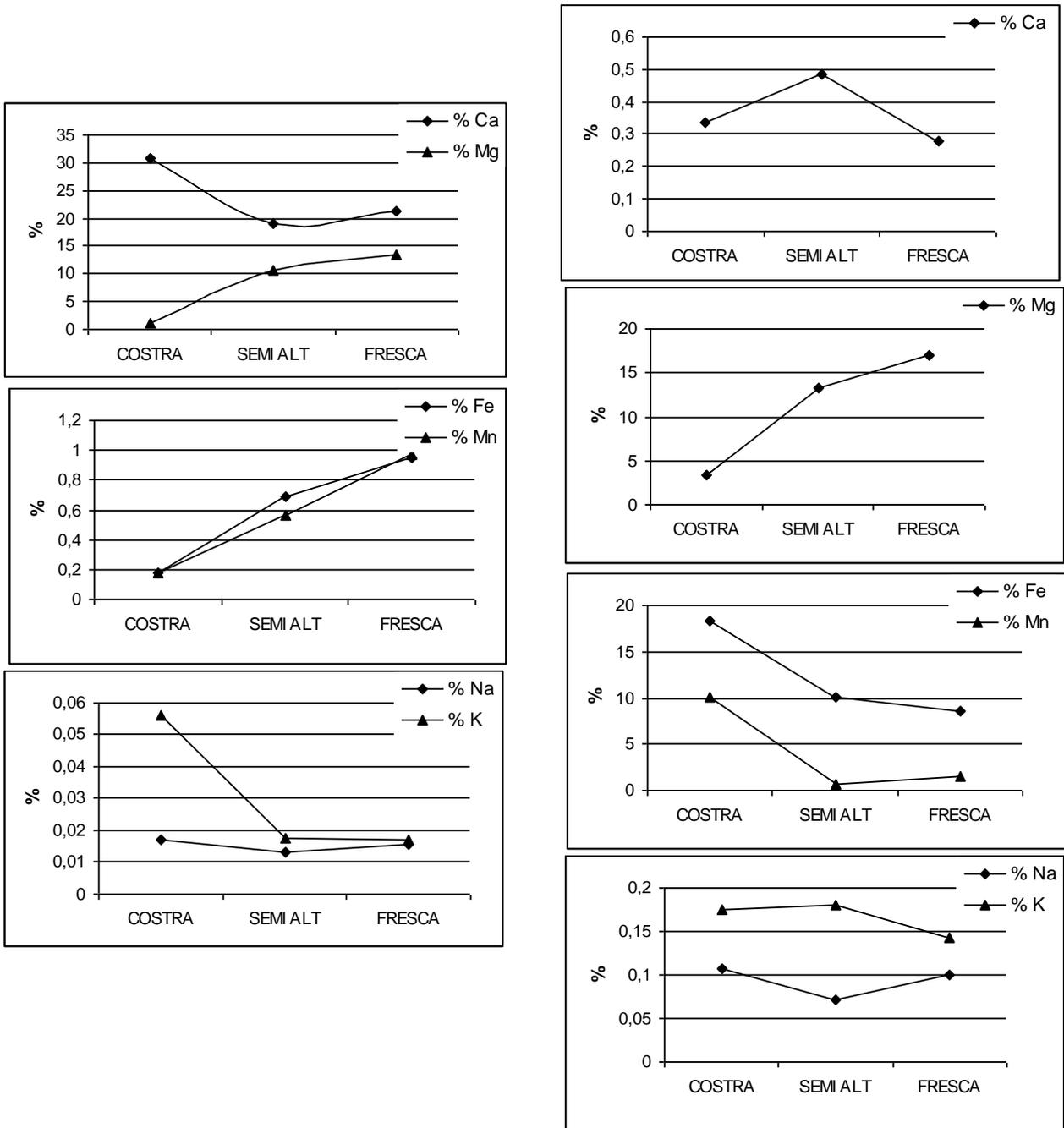


Figura 6. Variación en la concentración con respecto a la meteorización. Estación 1.

Columna izquierda, Fracción Carbonática.

Columna derecha, Residuo.

Sin embargo, existen datos obtenidos en experimentos realizados en laboratorio que parecieran estar en concordancia con estos resultados, ya que como lo explica Lippmann (1973), en análisis realizados por Jansen y Kitano (1963), se pudo obtener evidencias de la re-precipitación de Carbonato de Calcio puro, luego de iniciarse la disolución de una calcita rica en magnesio en agua destilada. También se pudo comprobar la tendencia general de las calcitas magnesianas a ser más solubles cuando aumenta su contenido en Mg comparado con una calcita pura; es por ello que al formarse los productos de meteorización correspondientes y al re-precipitar calcita, ésta puede ser disuelta por los agentes de meteorización a una velocidad menor que la *dolomita* presente en el mármol. Sobre esta base, podría atribuirse el aumento de Ca en las costras ya que se tiene la re-precipitación de calcita durante el proceso de meteorización.

Esta posibilidad es apoyada en el análisis mineralógico efectuado en una de las costras (figura 31, apéndice) donde los difractogramas revelan la presencia de calcita como fase mineral mayoritaria, además de goethita y cuarzo.

En lo que respecta al residuo (producto de la disolución de la fase carbonática) solo hay un ligero incremento relativo en la concentración de Ca presente, cuando se compara a la roca fresca y la semi-alterada, para luego disminuir en la costra, con una concentración cercana a la encontrada en la muestra fresca (alrededor de 0,3 %). Esto indica que el Ca en el componente silicatado, el cual está conformado como lo muestra el difractograma realizado por tremolita (figura 30, apéndice) pareciera controlar la concentración de Ca en el residuo, siendo lixiviado con dificultad de la estructura de este mineral. El residuo también presenta forsterita, cuarzo y clinocloro, estos dos últimos en menor cantidad.

Para el Mg tanto en la fase carbonática como en el residuo, se encuentra el mismo comportamiento durante la meteorización, esto es una disminución en las concentraciones de este elemento a medida que se altera la roca, ya que para ambas fases se tienen valores cercanos a 15 % en la roca fresca y disminuye hasta alrededor de 1 % en la costra. Esto

parece indicar que, al ocurrir la disolución de la *dolomita* y al iniciarse la alteración de la tremolita y la forsterita, el Mg es lixiviado de la estructura cristalina y pasa a solución, siendo poco retenido por parte de los minerales secundarios formados.

La figura 7 ilustra las fases estables a las que se puede encontrar el Mg en equilibrio con soluciones acuosas. A pH neutro-básico el Mg^{2+} permanece en solución, indicando así su gran movilidad bajo estas condiciones; este comportamiento puede ser igualmente extrapolado a la zona de estudio ya que se esperan estas mismas condiciones por ser las que resultan de la meteorización de rocas carbonáticas.

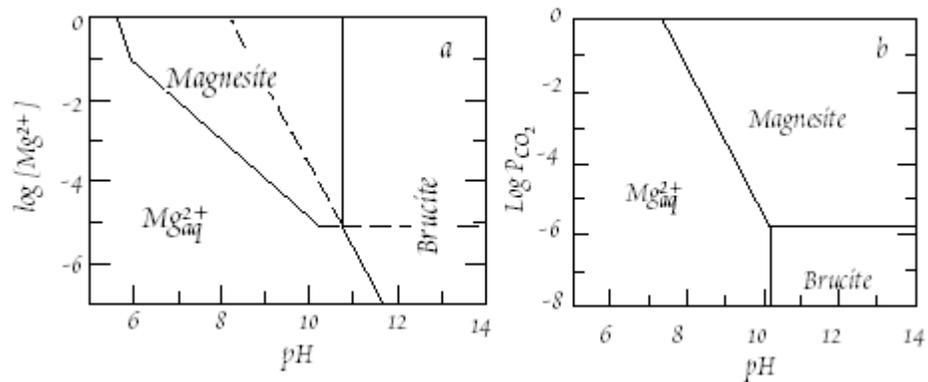


Figura 7. Fases minerales de Mg en equilibrio con soluciones acuosas.

De lo anteriormente expuesto se desprende, el diferente comportamiento que presenta el Ca y el Mg durante el proceso de meteorización en Dolomitas.

La figura 8 ilustra este comportamiento donde se muestra la correlación que poseen ambos elementos a medida que avanza el proceso de meteorización.

Los valores de concentración en roca total, se calcularon a partir del % Ca y el % Mg determinado en cada fase (Carbonática + Residuo) para así estimar su variación con respecto al grado de alteración. Este procedimiento se detalla en la tabla 8 (apéndice).

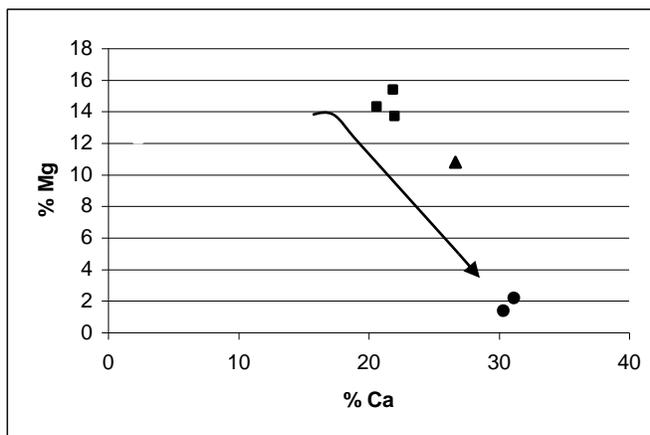


Figura 8. Correlación de Ca y Mg en las muestras de la Estación 1.

- Avance de la meteorización.
 ■ Rocas Frescas.
 ▲ Roca semi-Alterada.
 ● Costras.

Hierro y Manganeso.

En lo que respecta al Fe y Mn se observan comportamientos antagónicos cuando se compara la fase carbonática con el residuo.

Por un lado se tiene que, en las soluciones provenientes del ataque a la fase carbonática, hay una disminución progresiva en la concentración para ambos elementos desde la roca fresca hasta la costra (roca altamente meteorizada). Este hecho se puede atribuir, a la disolución continua de *dolomita* a medida que avanza la meteorización y como se refleja en los valores obtenidos para la roca fresca, éste mineral se encuentra enriquecido tanto en Fe^{2+} como en Mn^{2+} con valores de concentración de 0,95% y 0,97% respectivamente, al desestabilizarse la estructura del mineral y disolverse son liberados estos elementos en las etapas iniciales de la meteorización.

Para la costra se detecta una baja concentración (en el orden de 0,2 % para ambos elementos) debido a la poca existencia de *dolomita* que ha quedado sin alterar durante la

meteorización. En el Residuo, el comportamiento de ambos elementos es muy similar ya que aumenta su concentración a medida que progresa la meteorización. Esto puede ser explicado a partir de la meteorización de la roca, en donde, a medida que colapsa la estructura de la *dolomita* el medio se va enriqueciendo con Fe^{2+} y Mn^{2+} , y estos al entrar en contacto con el ambiente exógeno, cambian su estado de oxidación y son inmovilizados al formar parte de los minerales secundarios que se van obteniendo a medida que avanza la meteorización, alcanzándose concentraciones alrededor del 15% para estos metales.

La siguiente figura ilustra, el campo de estabilidad para estos elementos bajo las condiciones de pH y Eh en ambientes naturales.

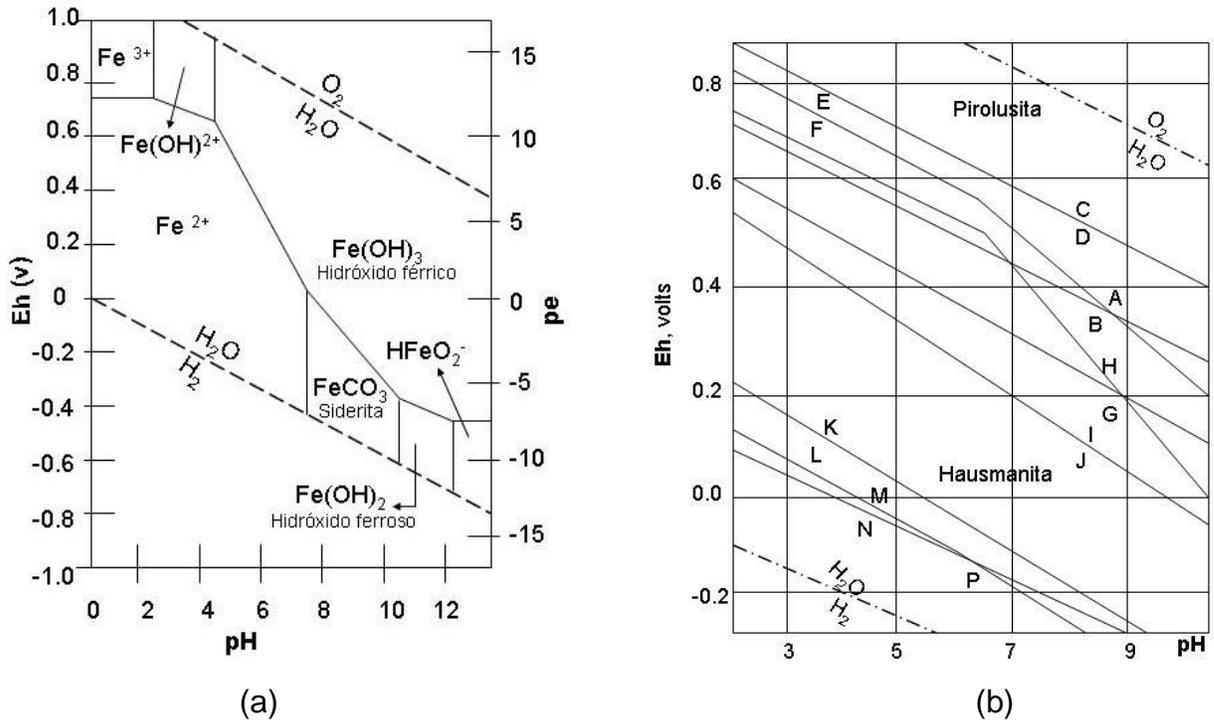


Figura 9. Diagrama Eh-pH que muestra los campos de estabilidad para el Fe y Mn.

(a) Tomado de Brownlow, 1996.

(b) Levemente modificado de Guilbert y Park, 1997. **A,C,E** pirolusita; **B** rodonita; **D,H,I** manganita; **F,G** rodocrosita; **J,K,M** hausmanita; **L,P** alabandita; **N** manganosita.

Como se realizó anteriormente, se calculó el % total de estos elementos en la roca, para así obtener la variación en la concentración con respecto a la meteorización en la roca total. Como se puede observar en la Figura 10, existe una correlación positiva entre ambos elementos, en donde aumenta la concentración a medida que avanza la meteorización.

El hierro y el manganeso tienen comportamientos semejantes; son acumulados bajo condiciones y ambientes similares (Guilbert y Park, 1997).

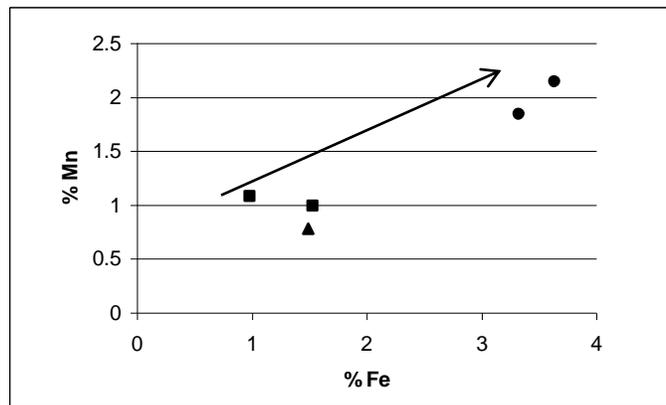


Figura 10. Correlación Fe y Mn en las muestras de la Estación 1.

- Avance de la meteorización.
- Rocas Frescas.
 - ▲ Roca semi-Alterada.
 - Costras.

Sodio y Potasio.

En cuanto al Na y K, se conoce su gran movilidad en el ambiente de meteorización (Rankama y Sahama, 1954; Brownlow, 1996; Hongbing et al., 2004), es por ello que debería esperarse una disminución en su concentración a medida que avanza la meteorización, aunque se tiene un comportamiento diferente en este caso.

Como se puede observar, en las soluciones asociadas a la fase carbonática, se obtuvo un aumento en la concentración de K a medida que avanza la alteración en la roca, ya que se consiguió 0,02 % en la roca fresca y 0,05 % en K para la costra, mientras la concentración de Na permaneció constante.

El incremento en la concentración de K podría deberse a la lixiviación de Ca, Mg, Fe y Mn de la estructura cristalina de la *dolomita*, generando un enriquecimiento relativo en los elementos traza que contiene y consiguiéndose así, una mayor concentración de éstos cuando se analiza la costra.

Para las soluciones asociadas al Residuo (fase silicatada), se observa que el Na disminuye su concentración ligeramente cuando se inicia la alteración en la roca (desde la fresca a la semi-alterada), esto parece indicar que el componente silicatado ha sido afectado durante la meteorización, liberando tanto los elementos mayoritarios (Mg en la forsterita y tremolita) como los elementos traza que puedan contener.

Al continuar la meteorización (roca semi-alterada hasta la costra) aumenta ligeramente la concentración de Na y se mantiene prácticamente igual la de K; motivado quizá a la incorporación de estos elementos en fases minerales (productos de meteorización) estables.

Igualmente, se calculó el % de Na y K total en las muestras, para así poder relacionar su variación en la concentración con respecto al grado de meteorización, por medio de la correlación de estos elementos.

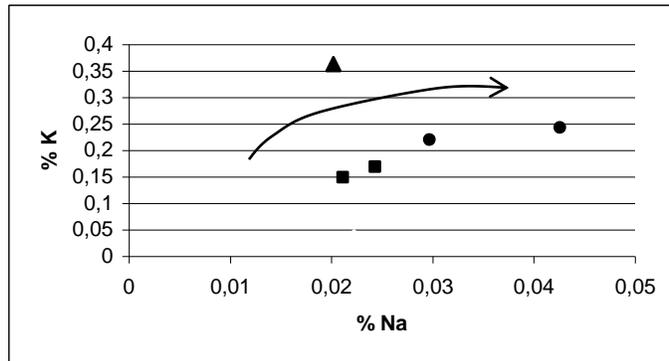


Figura 11. Correlación Na y K en las muestras de la Estación 1.

- Avance de la meteorización.
 ■ Rocas Frescas.
 ▲ Roca semi-Alterada.
 * Costras.

Como se puede observar en la Figura 11, la tendencia general en las muestras de la estación 1 es el de aumentar la concentración en Na y K a medida que avanza la meteorización en la roca, motivado a los aspectos antes mencionados, en donde, al lixiviarse los elementos mayoritarios de las fases minerales que conforman la roca, se enriquecen relativamente los elementos traza que contiene.

6.2 Estación 2.

A continuación se muestra la variación en la concentración de los elementos de estudio con respecto a la alteración presente en la roca.

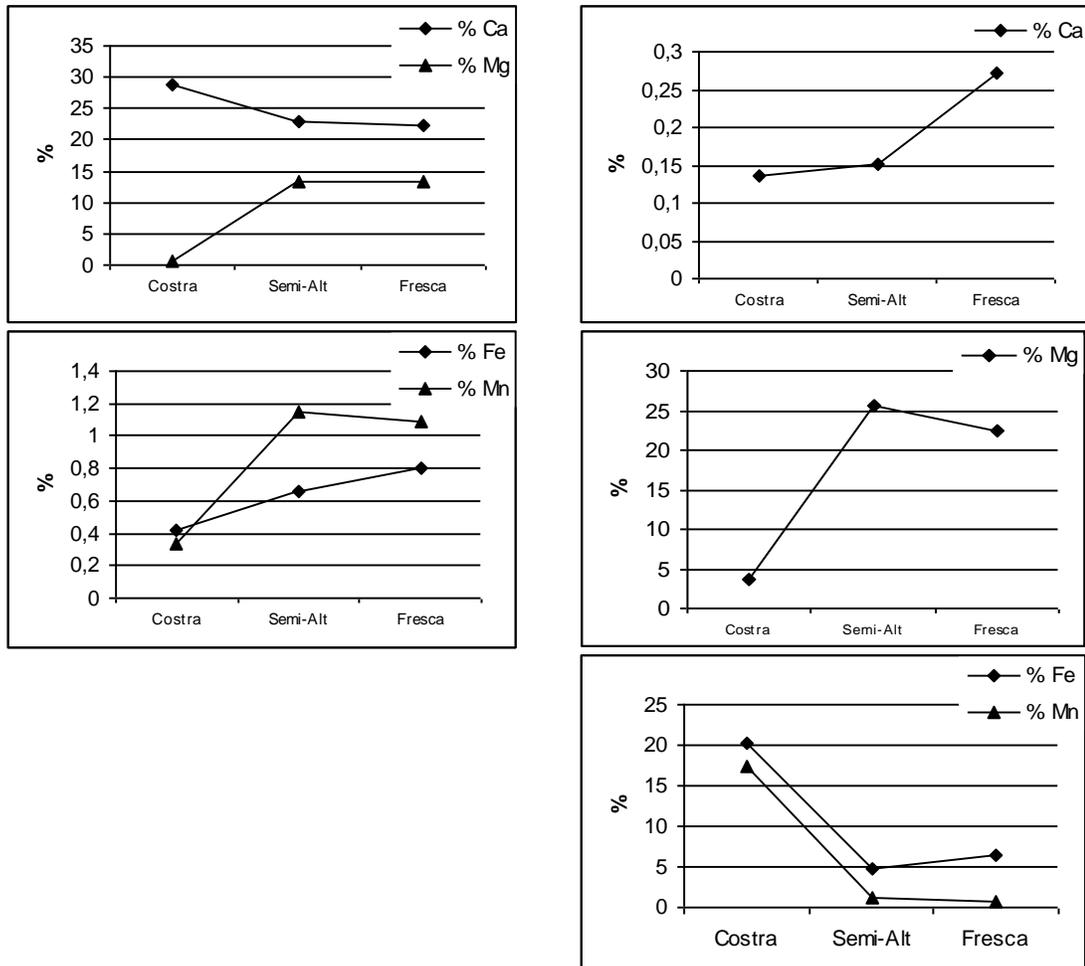


Figura 12. Variación en la concentración de Ca, Mg, Fe, Mn con respecto a la meteorización. Estación 2.

Columna izquierda, Fase Carbonática.
Columna derecha, Residuo.

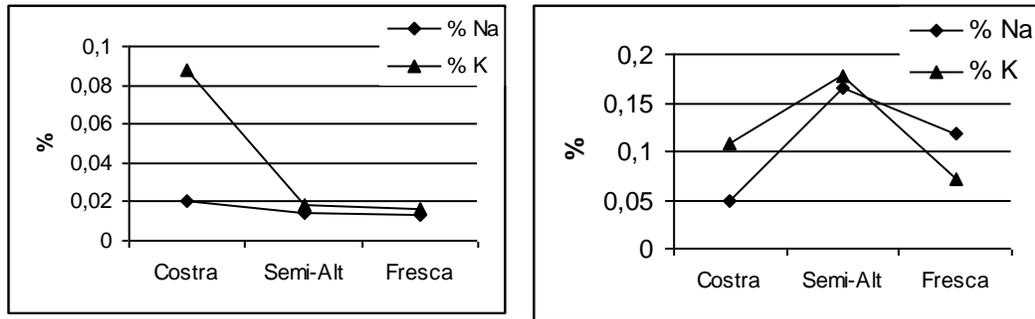


Figura 13. Variación en la concentración de Na y K con respecto a la meteorización. Estación 2.

Columna izquierda, Fase Carbonática.
Columna derecha, Residuo.

Como se puede observar, la movilidad de los elementos químicos en el ambiente de meteorización sigue la misma tendencia que para las muestras anteriores; hay un ligero cambio en la concentración cuando la roca comienza a ser afectada por los agentes de meteorización (comparando roca fresca y semi-alterada), y se hace más pronunciada cuando se compara a la roca semi-alterada con la costra.

Calcio y Magnesio.

Tanto el Ca como el Mg, siguen la tendencia observada en la estación 1, siendo análogas las discusiones. Para estos elementos, se confirma su comportamiento en la meteorización de Dolomitas, en donde el Ca es incorporado en una nueva fase mineral (Calcita) y el Mg es lixiviado del sistema.

En lo que respecta al Fe y Mn y como se observa en la siguiente figura, se obtuvo igual correlación con respecto a las muestras anteriores.

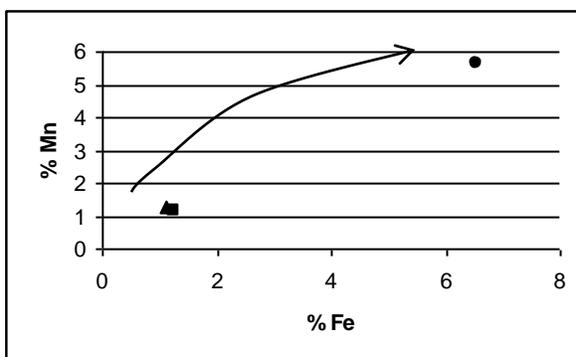


Figura 14. Correelación de Fe y Mn durante la meteorización. Estación 2.

- Avance de la meteorización.
- Roca Fresca.
 - ▲ Rocas semi-Alteradas.
 - Costra.

Se confirma que tanto el Fe como el Mn siguen el mismo comportamiento en la meteorización del mármol dolomítico y se encuentran asociados en las mismas fases minerales tanto en la roca fresca como en la roca totalmente meteorizada (Costra).

Sodio y Potasio.

Con respecto al Na y K se observa la misma tendencia para ambos elementos en la fase carbonática, aumentan su concentración relativamente cuando se compara la roca semi-alterada con respecto a la costra; y en el Residuo hay un incremento en la concentración cuando se compara la roca fresca con la semi-alterada, para luego disminuir ligeramente la concentración. Este comportamiento es el encontrado en la estación anterior, en donde se presenta el enriquecimiento relativo de estos elementos a medida que son lixiviados los elementos mayoritarios que conforman las fases minerales de la Dolomita.

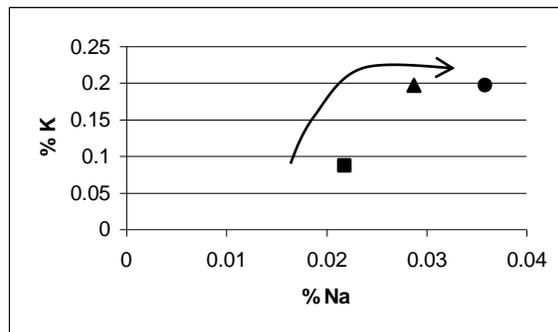


Figura 15. Correlación de Na y K durante la meteorización. Estación 2.

—→ Avance de la meteorización.

- Roca Fresca.
- ▲ Rocas semi-Alteradas.
- Costra.

6.3 Estación 3.

Muestras recolectadas en Cerro Hacha.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las muestras recolectadas en Cerro Hacha, en donde se tiene una serie de rocas semi-alteradas y un suelo (Sue 2) que se encuentra asociado al mármol, como material totalmente meteorizado. La ubicación de esta estación se señala en la Figura 3.

Igualmente se realizó un promedio de la concentración para las muestras semi-alteradas y con ello se relacionó la variación en la concentración de los elementos de estudio con respecto a la alteración presente en las muestras. En la tabla 6 del apéndice se encuentra en detalle los promedios para las concentraciones de cada muestra.

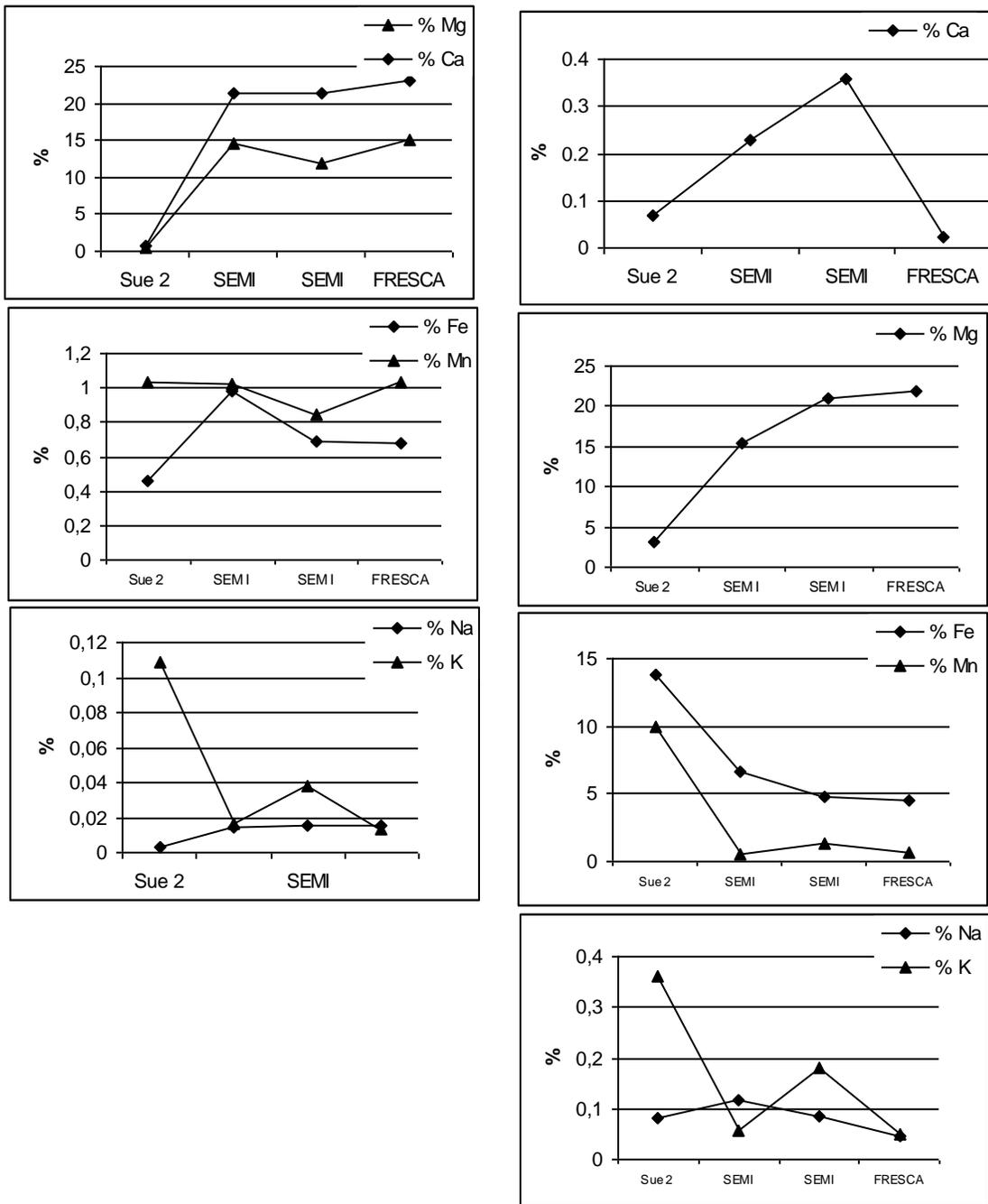


Figura 16. Variación en la concentración para las muestras de Cerro Hacha.
Columna izquierda, Fase Carbonática.
Columna derecha, Residuo.

Como se puede observar, al igual que en las muestras anteriores, existe una ligera variación de la concentración para la roca fresca y la semi-alterada y se acentúa a medida que avanza la meteorización, a excepción del Ca en el residuo, donde la variación es considerable para la muestra fresca y la semi-alterada.

Calcio y Magnesio.

En cuanto al comportamiento para el Ca en la fase carbonática, se tiene una disminución en la concentración de éste a medida que avanza la meteorización. En este caso, no se observa la presencia de calcita en el material más alterado (suelo), esto puede ser debido al intenso lavado que ha tenido lugar en el material, siendo afectadas las fases minerales más inestables a estas condiciones, como lo son los carbonatos.

El incremento de la alteración en la Dolomita, origina un material totalmente diferenciado de la roca que le dio origen. Así mismo, se ha determinado que los análisis químicos efectuados a estos tipos suelos son muy diferentes a los realizados al material parental (Ruhe et al., 1961 en Birkeland, 1999).

En el Residuo también se encuentra una disminución en la concentración de Ca a medida que progresa la meteorización, motivado a los aspectos antes señalados, en donde es lixiviado por medio de la alteración de las fases silicatadas.

El Mg muestra igual comportamiento que en los casos anteriores, donde disminuye su concentración en la fase carbonática. Al iniciarse la disolución de *dolomita* es lixiviado de su estructura el Mg, sin incorporarse a otras fases minerales.

En el Residuo se tiene exactamente la misma tendencia. La correlación para estos elementos, verifica su comportamiento en el ambiente de meteorización en donde, al incrementarse la alteración en la roca, son lixiviados del sistema.

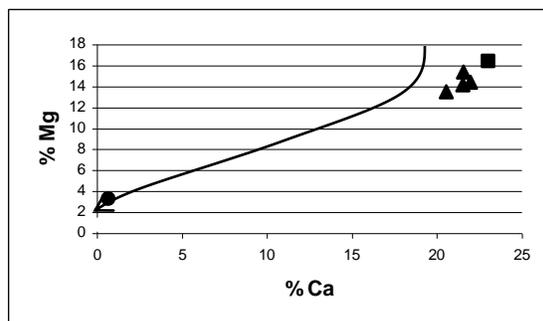


Figura 17. Correlación entre Ca y Mg durante la meteorización. Cerro Hacha.

- Avance de la meteorización.
- Roca Fresca.
 - ▲ Rocas semi-Alteradas.
 - Suelo.

En lo que se refiere al Fe y Mn, se tiene la disminución en su concentración en la fase carbonática a medida que aumenta el grado de meteorización, motivado a lo antes dicho en donde al ocurrir la disolución de *dolomita* en la roca, son lixiviados estos elementos y al avanzar la meteorización se obtiene un material mucho más alterado en donde se consigue un incremento en la concentración de Mn. Para el residuo, se observa la tendencia descrita en las zonas anteriores, en donde, se tiene un aumento en la concentración (aproximadamente de 12 %) para estos elementos, y como ya se discutió, al encontrarse la *dolomita* enriquecida en tales minerales, y al ser lixiviados de la estructura cristalina, se incorporan a los minerales neoformados que se van generando a medida que transcurre la meteorización.

Como se observa en el siguiente gráfico, se tiene la misma tendencia al correlacionar estos elementos con respecto a las estaciones antes estudiadas, en donde el Fe y Mn aumenta su concentración a medida que se tiene una mayor alteración en la roca.

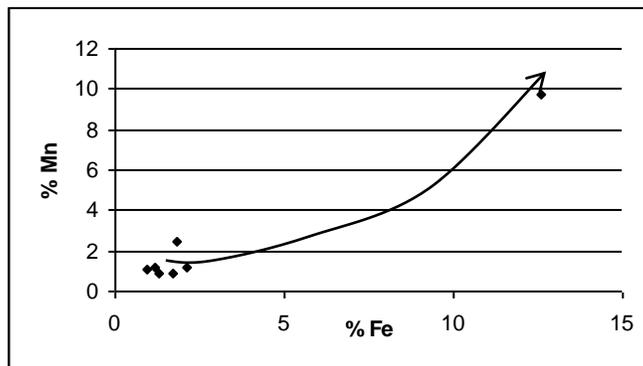


Figura 18. Correlación de Fe y Mn durante la meteorización. Cerro Hacha.

- Avance de la meteorización.
- Roca Fresca.
- ▲ Rocas semi-Alteradas.
- Suelo.

Para el caso del Na y K se tiene el mismo comportamiento que en los casos anteriores, consiguiéndose un aumento relativo en la concentración de K en el material más alterado.

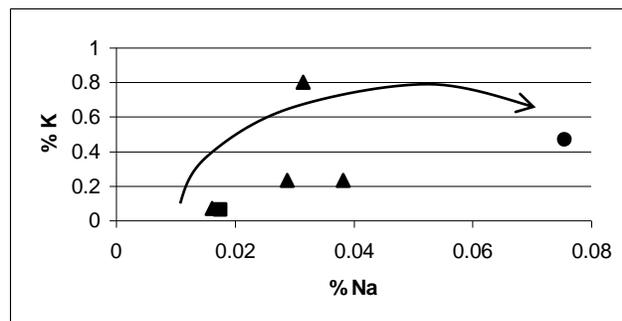


Figura 19. Correlación entre Na y K durante la meteorización. Cerro Hacha.

- Avance de la meteorización.
- Roca Fresca.
- ▲ Rocas semi-Alteradas.
- Suelo.

6.4 Muestras recolectadas en la Estación 4.

6.4.1 Muestras recolectadas en Cerro Abanico (primera sección).

Muestras Bo-Gu- AB 18 C; Bo-Gu-AB 18 F; Bo-Gu-AB 24.

Estas muestras corresponden a una sección estudiada en Cerro Abanico en donde, se tiene la presencia de una costra de meteorización.

A continuación se presenta los resultados obtenidos, igualmente con respecto al grado de meteorización, en donde se tomó como roca fresca la muestra Bo-Gu-AB 24; la semi-alterada Bo-Gu-AB 18 F y la costra corresponde Bo-Gu- AB 18 C.

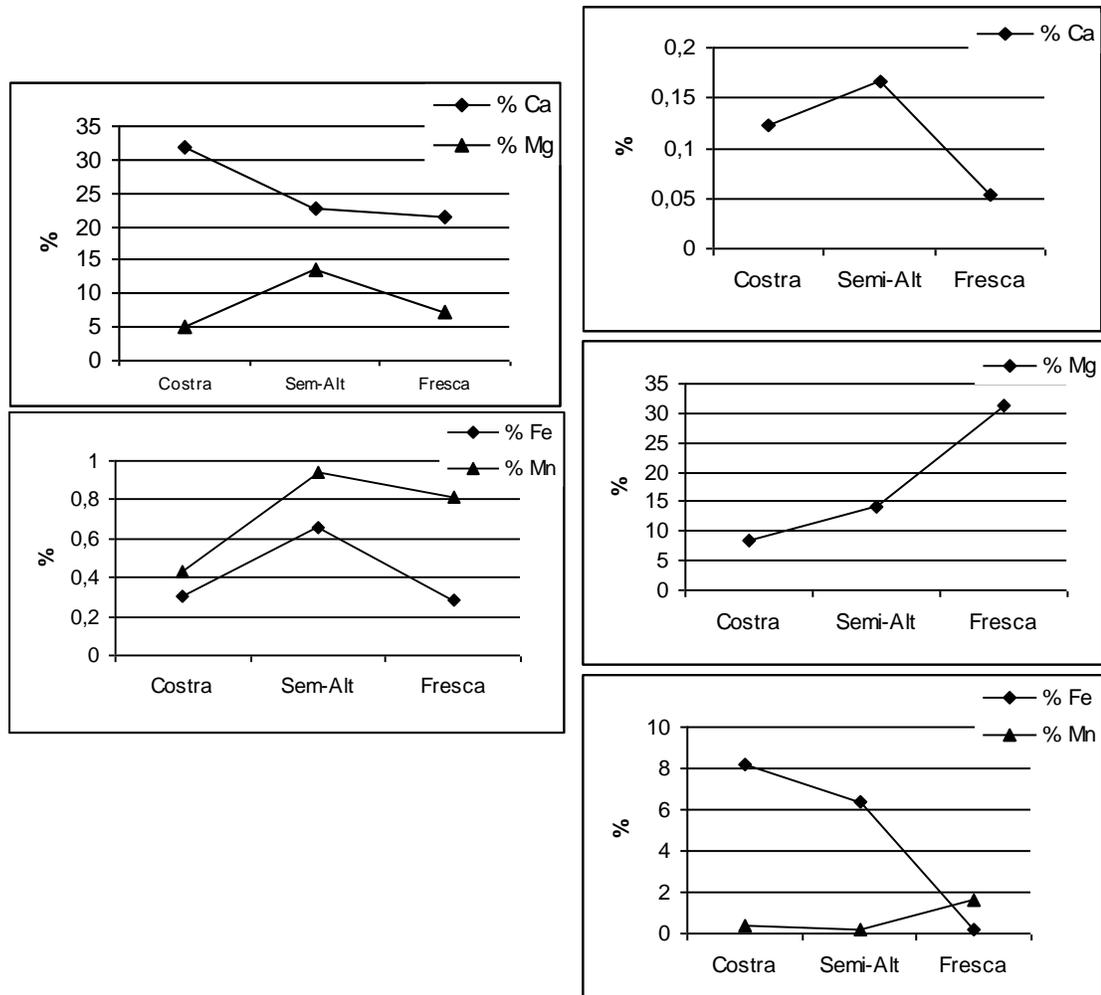


Figura 20. Variación en la concentración de Ca, Mg, Fe, Mn con respecto a la alteración de las muestras en la Estación 4. Cerro Abanico.

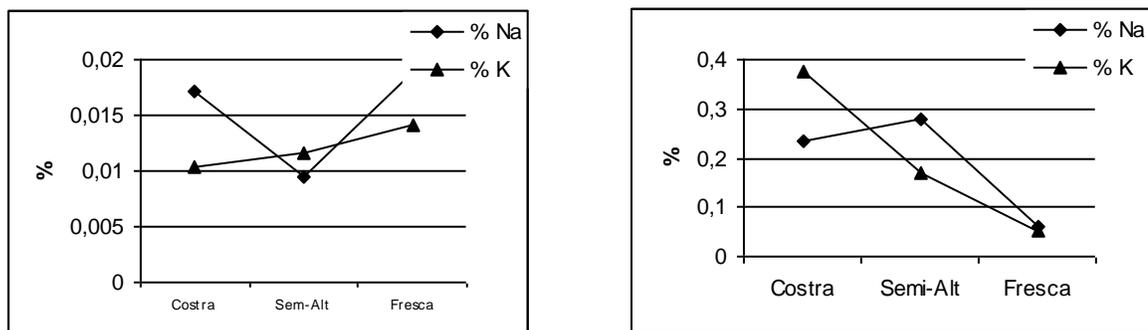


Figura 21. Variación en la concentración de Na y K con respecto a la alteración de las muestras de la Estación 4. Cerro Abanico.

Columna izquierda, Fracción Carbonática.

Columna derecha, Residuo.

Como se puede observar, los gráficos obtenidos en esta sección son similares a los obtenidos para las muestras analizadas en la estación 1, solo que aquí es más pronunciado el cambio en concentración de roca fresca a semi-alterada.

Calcio y Magnesio.

En las soluciones asociadas a la fase carbonática, se tiene que el Ca presenta un incremento en su concentración, desde la roca fresca hasta la costra, con valores que van de un 20 % hasta 30%, lo cual podría ser motivado a las mismas circunstancias expuestas anteriormente, es decir, a la re-precipitación de calcita a medida que avanza la meteorización en el mármol dolomítico. En las soluciones asociadas a la fase silicatada (fusión del Residuo), se observa un aumento en la concentración de Ca cuando se analiza la roca fresca y la semi-alterada, ya que aumenta desde 0,05 % hasta 0,17 %, para luego disminuir ligeramente en la costra a 0,12 %. El aumento inicial en la concentración, puede atribuirse a un enriquecimiento relativo en su concentración motivado a la lixiviación de Mg durante la meteorización, y a medida que se altera la roca, el Ca puede ser incorporado en las fases minerales estables que se han producido durante la meteorización.

También se tiene en la fase carbonática, un ligero aumento en la concentración de Mg cuando se compara la roca fresca con la semi-alterada motivado a un enriquecimiento relativo a medida que se va disolviendo *dolomita*, y luego disminuye rápidamente hasta acercarse a 5 % en la costra, debido a la disolución prácticamente completa de este mineral (en la muestra se podía observar algunos pequeños cristales presentes). Como ya se ha discutido anteriormente (estación 1), este metal permanece en solución, sin quedar incorporado en las fases minerales formadas durante la meteorización.

Para el residuo se tiene lixiviación progresiva de Mg, a medida que se meteoriza la roca con valores desde 30 % en la roca fresca hasta llegar a valores cercanos a 7 % en la costra. Esta disminución en la concentración de Mg tiene las mismas características que las discutidas en la fase carbonática, en donde este elemento tiene un comportamiento móvil durante la meteorización del mármol dolomítico.

Al realizar el cálculo del % total de Ca y Mg en la roca total, se obtuvo igualmente un aumento en la concentración de Ca en la muestra con mayor alteración, y una disminución en la concentración de Mg.

En la figura 22, se puede observar la relación de estos elementos durante la meteorización en la Dolomita.

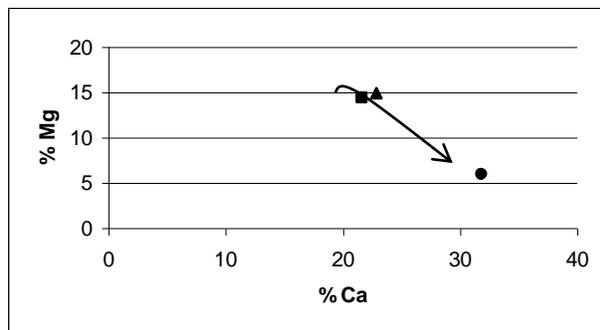


Figura 22. Correlación entre el Ca y Mg. Primera sección, Cerro Abanico.

- Avance de la meteorización.
- Rocas Frescas.
- ▲ Roca semi-Alterada.
- Costras.

Hierro y Manganeseo.

En lo que respecta al Fe y Mn en la fase carbonática, se tiene un incremento relativo en la concentración (más pronunciada para el Fe) cuando la roca comienza a meteorizarse, ya que son lixiviados los elementos mayoritarios (Ca y Mg) en la *dolomita* y luego disminuye su concentración en la costra debido a lo expuesto anteriormente en donde, al disolverse casi por completo la *dolomita*, son liberados estos elementos pasando luego a formar parte de los minerales secundarios. En las soluciones asociadas a la fase silicatada, se observa un aumento en la concentración de Fe cuando se meteoriza por completo la roca, motivado a la inmovilización de Fe en el ambiente de meteorización, pasando a formar parte de las nuevas fases minerales generadas.

Por otra parte, se tiene una disminución en la concentración de Mn cuando se compara a la roca fresca y la semi-alterada, para luego mantenerse casi constante a medida que se altera la roca (costra); esto podría atribuirse a un grado menor de alteración en el material ya que su aspecto es diferente a la del resto de las costras analizadas (la muestra se presenta de color gris claro), en donde los oxi-hidróxidos de Mn parecieran no haberse acumulado durante la meteorización.

La relación entre el Fe y Mn total en las muestras, se puede observar en la figura 23, donde se tiene la disminución en la concentración de Mn en la costra, indicando así que posee menos alteración en comparación al encontrado en la costra de la estación 1.

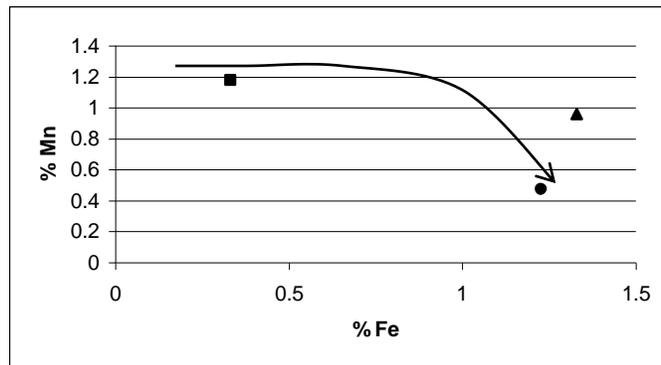


Figura 23. Correlación entre Fe y Mn. Primera sección, Cerro Abanico.

- ▶ Avance de la meteorización.
- Rocas Frescas.
- ▲ Roca semi-Alterada.
- Costras.

Sodio y Potasio.

En lo que respecta al Na y K, se encuentran como elementos trazas en las soluciones asociadas a la fase carbonática, obteniéndose en la roca fresca 0,02 % y 0,01 % respectivamente. Sin embargo, se observa una disminución en la concentración para ambos elementos, pero más pronunciada para el Na, cuando comienza a meteorizarse la roca (fresca y semi-alterada). Esto podría ser una consecuencia de la disolución de *dolomita*, siendo liberados de su estructura tanto los elementos mayoritarios como los traza, pasando a solución. Cuando se alcanza una mayor meteorización, disminuye la cantidad de K, enriqueciéndose relativamente el Na en la costra. En el residuo hay un aumento relativo en la concentración de Na y K ya que al lixiviarse otros elementos como el Mg, toma lugar un aumento en la concentración los demás elementos presentes.

También se calculó el % total de Na y K en las muestras para así obtener la variación en la concentración con respecto al grado de meteorización.

Como se puede observar en el siguiente gráfico, la relación que se obtiene es un aumento en la concentración para ambos elementos al avanzar la meteorización de la Dolomita, esto podría atribuirse a la lixiviación de Mg tanto en la fase carbonática como en el residuo, provocando así un aumento relativo en la concentración de estos elementos.

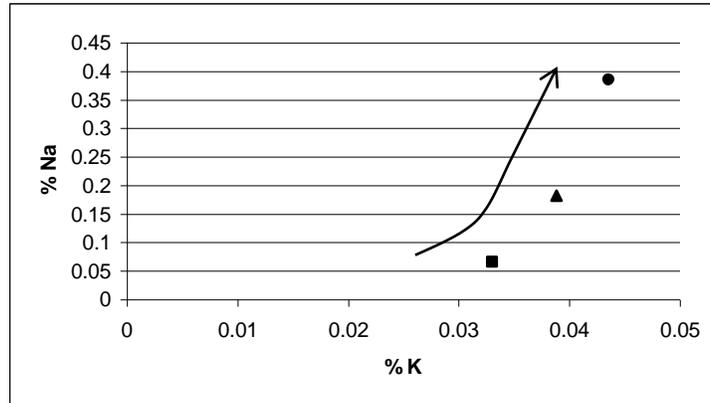


Figura 24. Correlación de Na y K. Primera sección, Cerro Abanico.

- Avance de la meteorización.
- Rocas Frescas.
- ▲ Roca semi-Alterada.
- Costras.

Estos dos elementos siguen una misma tendencia en el ambiente exógeno durante la meteorización de la Dolomita; aumentan su concentración tanto en la fase carbonática como en la fase silicatada.

6.4.2 Muestras recolectadas en Cerro Abanico.

La ubicación de esta estación, puede ser observada en la figura 3.

Se presentan a continuación los resultados de la segunda sección tomada del afloramiento. Se realizó de esta manera en vista de que las muestras en esta sección presentaban similitudes en cuanto al grado de meteorización, además de haber sido recolectadas de manera vertical desde la base hasta la parte superior del afloramiento.

En esta sección se estudió las muestras Bo-Gu-AB 3; Bo-Gu-AB 9; Bo-Gu-AB 13; Bo-Gu-AB 20.

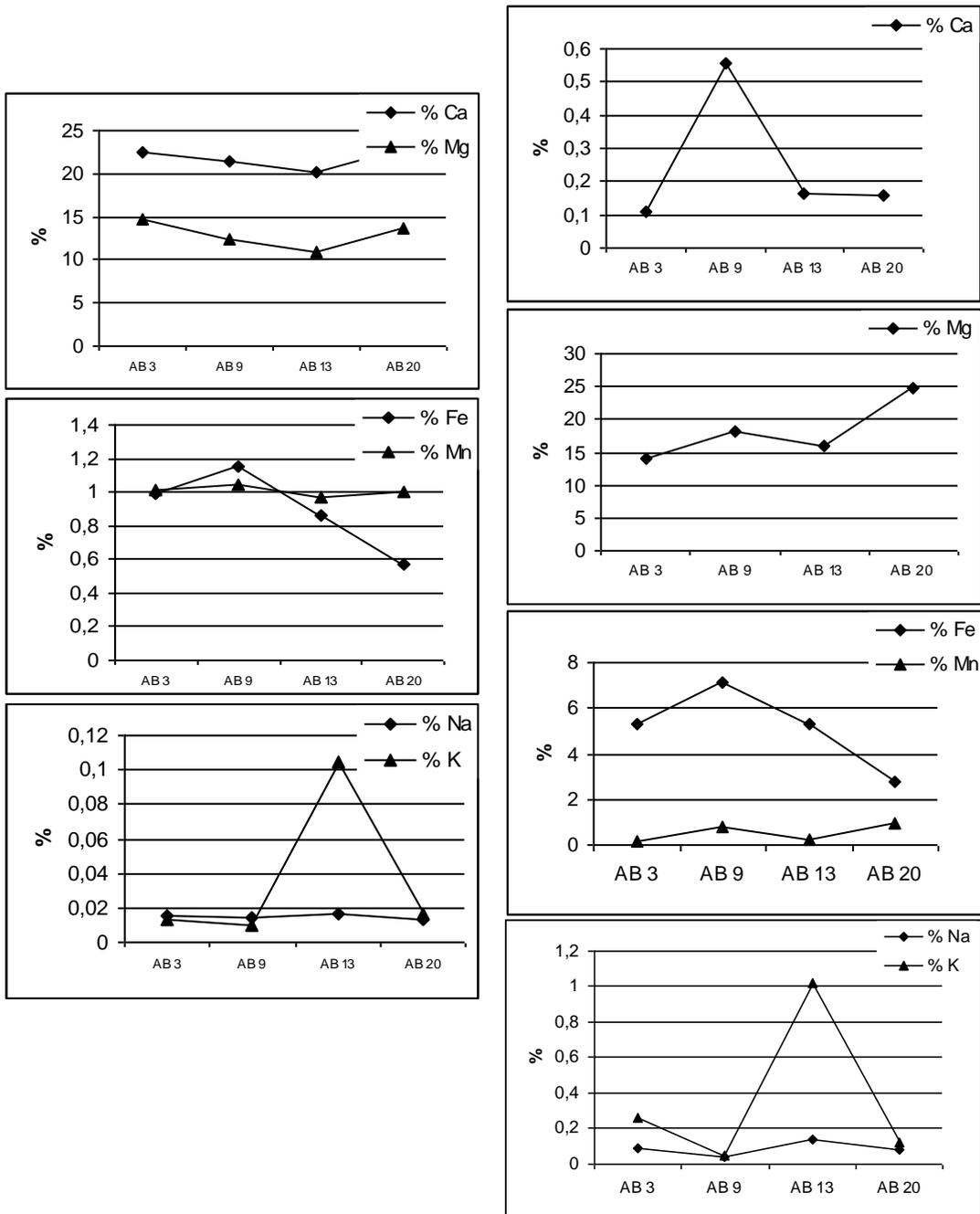


Figura 25. Variación en la concentración con respecto a la alteración de las muestras 3-9-13-20. Estación 4, Cerro Abanico.

Columna izquierda, Fracción Carbonática.

Columna derecha, Residuo.

En esta ocasión se observa algo muy particular, y es la variación en la concentración de los elementos con respecto al grado de meteorización, resultando muy similar tanto para el extracto ácido como para el residuo, haciéndose más evidente para Fe, Mn, Na, K en ambas fases.

Para el caso del Ca y Mg en el extracto ácido, siguen el mismo comportamiento para las muestras y difiere al encontrado en la zona anterior, en donde la roca más alterada prácticamente perdía Mg; en esta ocasión se mantiene aproximadamente la misma composición desde la base del afloramiento (muestra 20) hasta la zona superior (muestra 3); consiguiéndose solo una variación local en cuanto a la composición química y en donde no es afectado en gran medida por la meteorización. Recordemos que, estas muestras presentaban un similar aspecto en la muestra de mano y no se consiguió la formación de la costra.

Esto se hace más evidente para el resto de los elementos en donde sigue la misma tendencia tanto en la fase carbonatada como para el residuo, indicando así que esta sección ha sido poco afectada por la meteorización.

6.5 Determinación del Orden de Lixiviación – % Retención.

Para calcular el Orden de Lixiviación – % Retención de los elementos químicos de estudio durante el proceso de meteorización, se utilizó el modelo planteado por Marval (1968), en donde, se utilizaron las concentraciones obtenidas para cada elemento en las rocas frescas y costras. En la estación 3 (Cerro Hacha) se utilizó el suelo (en sustitución a la costra) para realizar tal comparación.

En la estación 4 se utilizó la sección número 1, ya que era la que presentaba diferentes tipos de alteración en las muestras, a diferencia de la sección 2 donde no se tenía una costra.

El Orden de Lixiviación es determinado por medio del cociente entre la concentración del elemento en la muestra fresca entre la concentración del elemento en la muestra alterada (costra o suelo).

En el cálculo del % de Retención, se fija como condición que el hierro es el elemento 100 % retenido durante el proceso de meteorización. Luego se calcula la cantidad de roca fresca necesaria que dio origen a la cantidad presente de Fe determinado en la costra. Con esta cantidad de roca fresca obtenida, se calcula la cantidad de material meteorizado que origina, y después de esto se calcula la cantidad que debería encontrarse del elemento de interés (concentración teórica) en 100 g del material meteorizado.

Luego de esto se realiza el cálculo del % que realmente se tiene del elemento por medio del cociente de su concentración en la costra entre su concentración teórica multiplicada por 100.

El siguiente ejemplo ilustra lo antes expuesto, en donde se realizó el cálculo para el % de Retención del Ca en la estación 2.

$$\begin{array}{rcl}
 100 \text{ g Dolomita} & \text{—————} & 1,2357 \text{ g Fe} \\
 X & \text{—————} & 6,5264 \text{ g Fe}
 \end{array}
 \qquad \text{Fe 100 \% RETENIDO}$$

$$X = 528,1319 \text{ g Dolomita}$$

$$\begin{array}{rcl}
 528,1319 \text{ g Dolomita} & \text{producen} & 100 \text{ g mat meteorizado} \\
 100 \text{ g Dolomita} & \text{—————} & X
 \end{array}$$

$$X = 18,9346 \text{ g mat meteorizado}$$

$$18,9346 \text{ g mat met} \text{ contiene } 22,2987 \text{ g Ca (roca fresca)}$$

$$100 \text{ g mat met} \text{ tendrán } X$$

$$X = 117,7668 \text{ g Ca}$$

$$\% \text{ Ca Retenido} = \frac{28,9658}{117,7668} \times 100 = 24,5959 \%$$

De esta manera, fueron calculados los % de retención para los demás elementos.

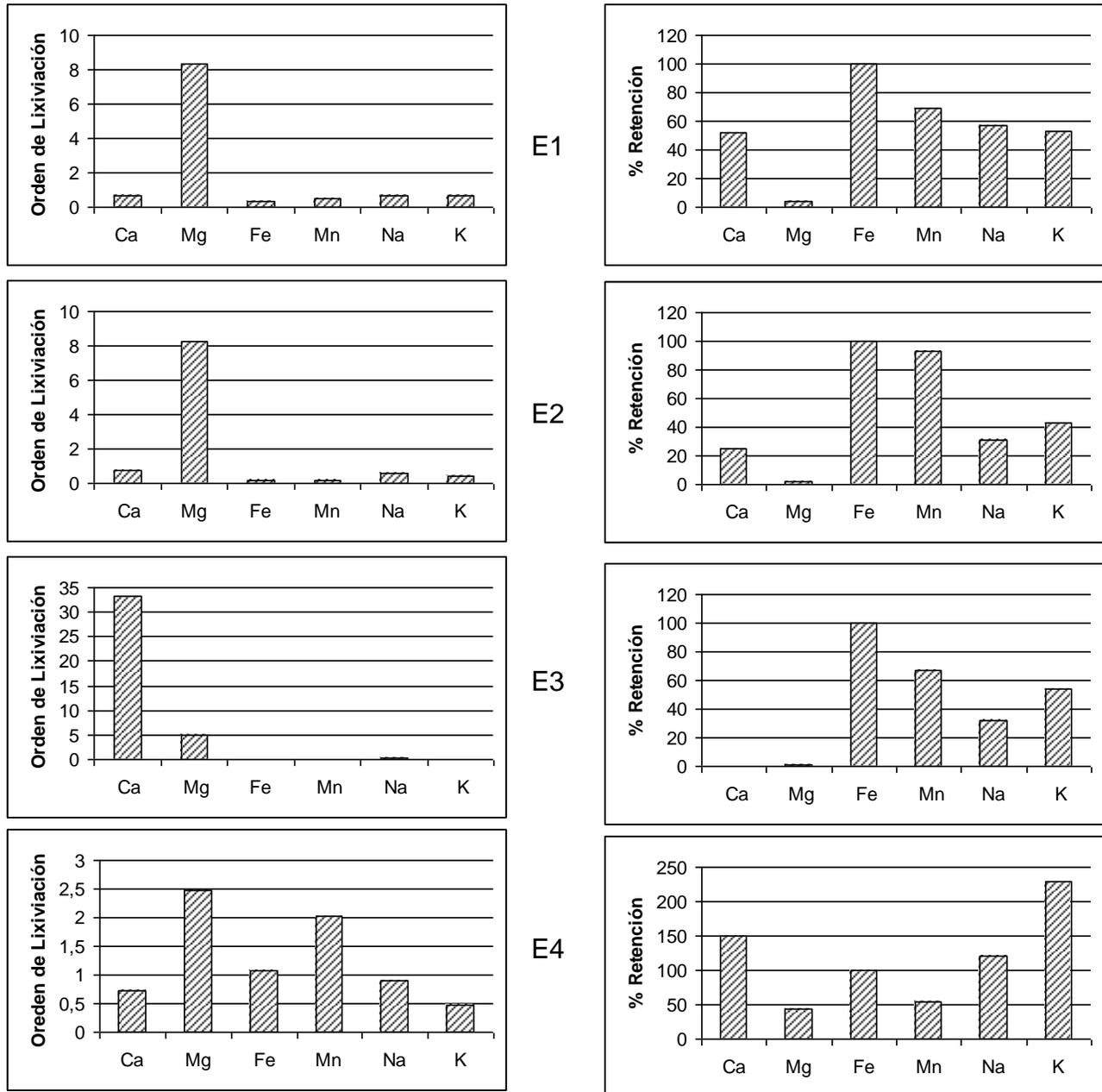


Figura 26. Orden de Lixiviación – % Retención durante la meteorización.

Como se puede observar, existe una concordancia con respecto al orden de lixiviación y el % de Retención, es decir, cuando se presentan valores elevados en el orden de lixiviación, se observa que ese elemento tiene un % bajo de retención en el proceso.

Igualmente se observa que los resultados obtenidos se relacionan con los discutidos anteriormente, en donde para las muestras analizadas en las que se determinó la presencia de calcita en la costra, (estación 1, 2 y 4) no se tiene lixiviación de éste. En la estación 3, si se consigue la lixiviación de Ca ya que se comparó con el suelo (material con mayor grado de alteración) en donde no se tiene la presencia de calcita.

En todas las estaciones se obtiene la lixiviación de Mg, aunque en la estación 4 se observa casi un 50 % retenido, motivado a la presencia de *dolomita* que quedó sin alterar en la costra.

El Mn fue el segundo metal más retenido durante la meteorización, motivado a su comportamiento similar con el Fe, en el ambiente de meteorización. Sin embargo, se observa que en la estación 4, el metal más retenido (incluso superando al Fe que se fijó en 100 %) fue el K, tal vez motivado a las discusiones anteriores, en donde se tiene un enriquecimiento relativo de éste, si se compara su concentración en la costra con respecto a la roca fresca. Al ser esta relación grande, proporciona un % de retención elevado en el proceso de meteorización, pero su concentración absoluta es pequeña (traza) impidiendo así que forme fases minerales propias. Por estas mismas razones, el Na presentó en esta estación un % de retención alrededor del 100 %.

La siguiente tabla indica, la relación en magnitud de estos elementos para las estaciones de estudio.

Tabla 9. Relaciones en magnitud para el Orden de Lixiviación — % Retención.

Estación	Orden de Lixiviación	% de Retención
1	Mg> >>Ca ≥ K≥ Na> Mn> Fe	Fe> Mn> Na ≥K≥ Ca >Mg
2	Mg >>>Ca ≥Na> K> Mn >Fe	Fe≥ Mn>> K≥ Na >Ca> Mg
3	Ca> >>Mg >Na>> Fe >Mn >K	Fe> Mn ≥K> Na >Mg> Ca
4	Mg> Mn> Fe≥ Na≥ Ca> K	K >Ca ≥Na≥Fe> Mn> Mg

A partir de estos resultados se puede decir que, el orden general de retención para estos elementos en Dolomitas, es el mismo que se deriva de su comportamiento geoquímico, esto es Fe > Mn > K > Na > Mg > Ca. Sin embargo existen estadios durante el proceso de meteorización, en los cuales el Ca es retenido debido a la re-precipitación de calcita. Igualmente durante estos estadios intermedios el K puede enriquecerse relativamente debido a la mayor lixiviación de otros elementos constituyentes de los minerales que conforman la roca.

6.6 Concentración de manganeso en halos de meteorización del mármol dolomítico. Proto-mena de Manganeso.

En años anteriores, diversos autores realizaron trabajos en la zona de estudio donde se planteó la posible participación del mármol dolomítico como fuente de manganeso en la mena, sin embargo estos planteamientos no fueron concluyentes.

Según los trabajos de Morrison (1953) y Drovenik (1967), se asocia la antigua mena de manganeso a la presencia de esquistos anfibólicos y a gonditas; sin embargo también se plantea que el mármol dolomítico contribuye a la formación de la mena, con la producción de óxidos de manganeso durante su meteorización, pero este punto en especial es poco desarrollado.

Sin embargo, en la localidad de Morro da Mina en el distrito Lafaiete (Minas Gerais, Brasil) se tiene la presencia de uno de los más productivos depósitos de manganeso, siendo de carácter residual ya que consiste en óxidos de manganeso formados por la meteorización de silicatos y carbonatos (Guilbert y Park, 1997). Lo más resaltante de esta zona, es que posee asociaciones litológicas como las que se presentan en Guacuripia, y se establecen como proto-menas a la gondita y silicatos-carbonatos manganesíferos.

Los análisis químicos efectuados en el presente trabajo, indican un enriquecimiento en Fe y Mn a medida que la roca es alterada a costra, siendo posible la acumulación de oxi-hidróxidos de hierro y manganeso durante el proceso de meteorización de la *dolomita*.

Para verificar que el Mn puede ser acumulado durante la alteración de la Dolomita, se efectuó el análisis químico y mineralógico en detalle a la muestra MAR0404 A (ubicada en la Estación 1), en donde localmente presenta (como lo indica las descripciones de la muestra de mano) halos de meteorización, observándose claramente la alteración progresiva de la muestra.

En La siguiente figura se observa los halos de meteorización presentes, donde se identificó una banda clara (BCI) y sobre ésta, la acumulación de granos marrón oscuro (GMO), donde inicialmente se pensaba que eran productos de un estado avanzado de meteorización.

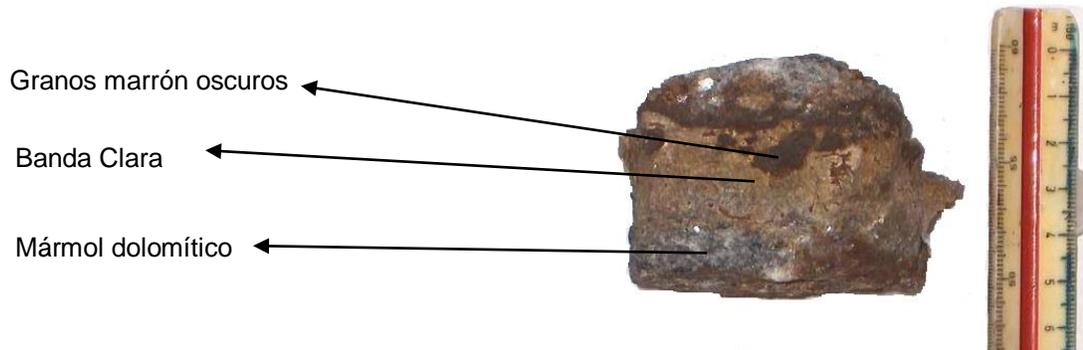


Figura 27. Halos de meteorización en la muestra MAR0404 A. Estación 1

En la figura 28 se indica, la concentración obtenida de los elementos de estudio, con respecto a los halos de meteorización presentes en la muestra, donde RT. corresponde al análisis efectuados en la roca, B Cl se refiere a la banda clara separada, y GMO corresponde a los granos marrón oscuro. De igual manera se puede conseguir en detalle, los valores de concentración para cada elemento en la tabla 4 (apéndice).

Para realizar la disolución de las secciones separadas de la muestra, se utilizó la metodología seguida para las muestras anteriores.

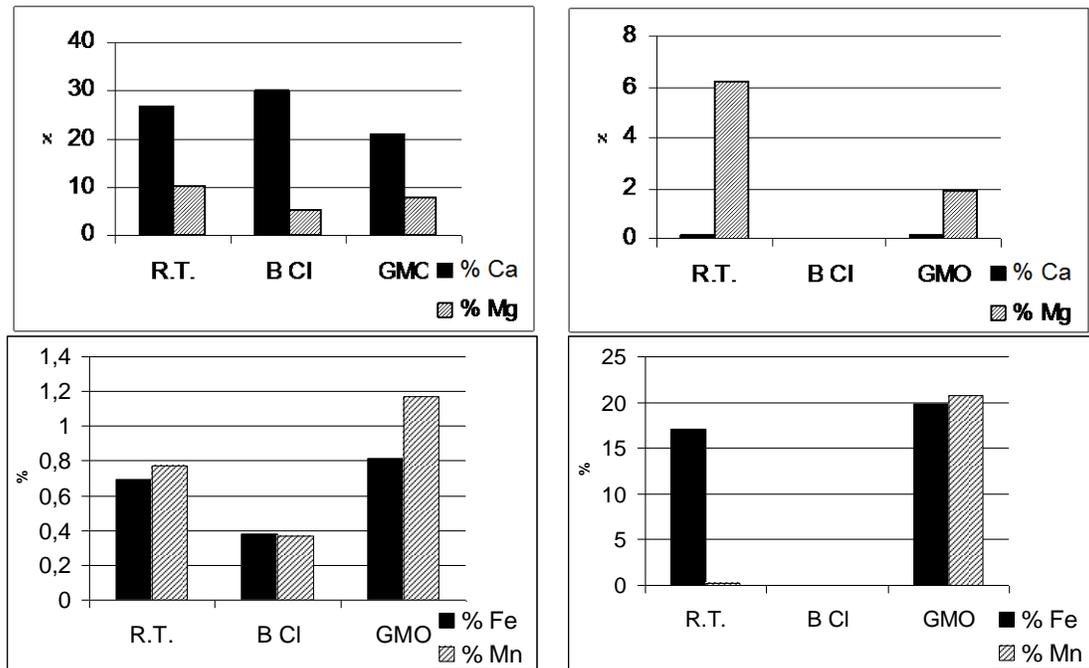


Figura 28. Variación en la concentración en los halos de meteorización.

Columna izquierda, Fase Carbonática.
Columna derecha, Residuo.

Como puede observarse, los elementos de estudio presentan variaciones en su concentración cuando se compara los valores obtenidos en la muestra con las secciones separadas. El halo de meteorización B Cl, fue disuelta completamente durante el ataque ácido con HCl 2 M.

Calcio y Magnesio.

Las concentraciones de Ca y Mg en la fracción carbonática del halo de meteorización BCl presentan una variación pequeña, y donde se observa un enriquecimiento en Ca (30,04 %), esto sugiere que este elemento se incorpora en fases minerales estables durante las primeras etapas de alteración. Como se señaló anteriormente, al realizar la primera etapa de

disolución con ácido diluido, esta sección fue disuelta completamente, indicando así la presencia de fases solubles a estas condiciones. El análisis mineralógico realizado (Figura 32 apéndice) indica, la presencia de *dolomita* y calcita como únicas fases minerales presentes en esta sección, apoyando con esto la incorporación de Ca en estas fases minerales. Como se discutió anteriormente, durante el proceso de meteorización del mármol dolomítico, ocurre la disolución de *dolomita*, y se genera la re-precipitación de calcita, esto lleva a la inmovilización del Ca en esta fase mineral, en el momento que se inicia la alteración en la roca.

Localmente se observa que la calcita secundaria, conforma una película que rodea a la superficie de la roca, correspondiéndose así a un estado inicial de alteración que se dirige a la formación de la costra (enriquecida en calcita). En cuanto al Mg se observa una disminución relativa en su concentración, que va desde 10,50% hasta 5,50%, cuando se compara la concentración obtenida en la fracción carbonática de la roca, con la banda clara. Esta disminución relativa puede deberse a la pequeña cantidad de *dolomita* que se encuentra en la sección separada.

En los granos marrón oscuro (GMO), se tiene una disminución de la concentración en la fracción carbonática tanto de Ca como de Mg si se compara los valores obtenidos con los de la roca, ya que se tiene inicialmente en la roca una concentración de 26,6 % y 10,5% en Ca y Mg respectivamente. Como se explicó anteriormente, esta disminución relativa se esperaba ya que en esta sección, se trató de separar la mayor cantidad de material alterado, sin embargo, al detectar Mg en esta sección, se infiere la presencia de *dolomita*. Tal y como lo revela el análisis mineralógico efectuado (Figura 33, apéndice) para esta sección, se presentan las fases minerales *dolomita*, calcita, cuarzo, goethita y fases poco cristalinas de pirolusita y ramsdelita.

En el residuo, se obtiene una disminución en la concentración de estos elementos, tal vez motivado a las condiciones anteriores, en donde ocurre la lixiviación de Ca y Mg al iniciarse la meteorización en la fase silicatada.

Hierro y Manganeso.

En la fracción carbonática, de la sección banda clara como en los granos marrón oscuro, se tiene una variación en la concentración con respecto a la roca, pero si se compara los valores de estos dos elementos entre sí para cada sección, se obtiene poca variación en ellos, ya que en la roca se determinó 0,69 % y 0,77 % en Fe y Mn respectivamente, en la banda clara 0,38% y 0,36 % en Fe y Mn; y finalmente 0,81% y 1,16 % en Fe y Mn en los GMO. Estos valores, indican un aumento relativo en la concentración para la fase carbonática, ya que se logró separa en estas fases tanto calcita como *dolomita*.

En el residuo, se tiene igualmente un aumento relativo ya que, como se mencionó anteriormente se tiene la presencia de oxi-hidróxidos como goethita y pirolusita poco cristalina, incrementando así la concentración de éstos en la sección GMO llegando a alcanzar una concentración relativa de 20,76 %. La presencia de estos minerales en el halo de meteorización puede deberse, a la desestabilización de la estructura de la *dolomita* durante la meteorización, y como se ha mencionado, al quedar libres los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} cambian rápidamente su estado de oxidación en el ambiente exógeno. Krauskopf (1957) propone que el ion ferroso es oxidado preferiblemente con respecto al ion Mn^{2+} bajo las condiciones Eh-pH de sistemas naturales. Sin embargo, los compuestos de Fe en la naturaleza son menos solubles que los compuestos de Mn correspondientes. Además el Fe puede ser precipitado antes que el Mn en cualquier solución que contenga ambos metales (a menos que la relación Mn / Fe sea muy alta), aunque el Mn puede encontrarse más extensamente distribuido que el Fe por los procesos de meteorización (como por ejemplo en dendritos) (Guilbert y Park, 1997). Esto podría explicar la presencia de minerales de Mn poco cristalinos en la sección separada, sin embargo resulta ser una acumulación importante ya que se dirige a la formación de menas de Mn, a través de la meteorización del mármol dolomítico, tal y como se presenta en la mena de Morro da Mina ya que consiste en un manto de óxidos de manganeso producto de la remoción de silicatos y carbonatos por medio de la meteorización.

7. Conclusiones.

- ❖ El estudio de las muestras recolectadas en las 4 estaciones de la zona de Guacuripia, proporcionaron similitudes en cuanto a las variaciones en concentración con respecto al grado de meteorización.
- ❖ En la fase carbonática se obtuvo una disminución relativa en la concentración de los elementos Ca, Mg, Fe, Mn, siendo lixiviados de la *dolomita* a medida que avanza la meteorización
- ❖ El Na y K incrementan su concentración relativamente tanto en la fase carbonática, como en el residuo, a medida que avanza la meteorización, debido a la lixiviación de los elementos mayoritarios presentes en las fases minerales que los contiene.
- ❖ Durante las etapas intermedias de meteorización del mármol dolomítico, el Ca es inmovilizado debido a la re-precipitación de calcita.
- ❖ Para estadios avanzados de meteorización (formación de suelo), la calcita secundaria es disuelta completamente.
- ❖ El estudio de los halos de meteorización en una muestra de mármol indica la presencia de calcita re-precipitada y fases poco cristalinas de pirolusita, ramsdelita; así como de goethita.
- ❖ La meteorización química del mármol dolomítico genera un incremento en la concentración de Fe y Mn en el material más alterado, siendo posible su participación en la formación de la antigua mena de Mn presente en la zona de estudio.

8. Recomendaciones.

- ❖ Determinar la concentración de elementos traza en las muestras para así proponer un mecanismo que explique en detalle, la meteorización química del mármol dolomítico.

- ❖ Determinar la concentración de elementos traza en el suelo asociado al mármol, para poder inferir la presencia de estos tipos de litologías en profundidad.

- ❖ Realizar estudios mediante microscopía electrónica a los halos de meteorización presentes en las muestras para caracterizar la morfología de las fases minerales presentes.

9. Bibliografía.

Barbato, R., Bertani, C., 1981. Investigación de las emisiones radioactivas en las ocurrencias de menas concrecionales y pisolíticas ferromanganesíferas de Guacuripia, Dto. Piar, Edo Bolivar. Trabajo especial de Grado. UDO. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología y Minas.

Birkeland, P., 1999. Soils and Geomorphology. Tercera Edición. Oxford University Press, New York. pp 53-75.

Blatt, H., Tracy, R., 1996. Petrology Igneous, sedimentary and Metamorphic. Segunda Edición. W H Freeman and Company, New York. pp 317-323.

Boggs, S., 1992. Petrology of Sedimentary Rocks. Macmillan Publishing Company. pp 484-513.

Brownlow, A., 1996. Geochemistry. Segunda Edición. Prentice Hall, New Jersey. pp 200-210.

Cardona, O., Arrechider, L., 1987. Extracción y recuperación del manganeso a partir de la mena de Upata, Estado Bolivar. Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería. 87 p.

Dasgupta, H., Sambasiva, V., Krishna, C., 1999. Chemical environments of deposition of ancient iron-and manganese-rich sediments and cherts. Sedimentary Geology. Vol125. pp 83-98.

Drovenik, F., Krulc, Z., Tajder, M., Talic, S., 1967. Menas Manganesíferas de la Región de Upata. Boletín de Geología. Vol 8. N° 17, 163 p.

Evans, A., 1993. Ore geology and industrial minerals. Tercera Edición. Editorial Blackwell science. 389 p.

González, C., Iturralde, P., Picard, X., 1980. Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Tomo 1.

González, J., 1965. Estudio sobre la dolomita de Guacuripia Upata Edo. Bolivar. Trabajo Especial de Grado. UDO. Facultad de Ingeniería.

Guilbert, J., Park, C., 1997. The geology of ore deposits. Sexta Edición. Editorial W. H. Freeman and Company. New York. 985 p.

Hongbing, J., Shijie, W., Ziyuan, O., Shen, Z., Chenxing, S., Xiuming, L., Dequan, Z., 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: the formation of the Pingba profile. Chemical Geology. Vol 203. pp 1-27.

Islam, M., Rojstaczer, S., Aario, R., Peuraniemi, V., 2002. Mineralogical changes during intense chemical weathering of sedimentary rocks in Bangladesh. Journal of Asian Earth Sciences. Vol 20. pp 889-901.

Jensen, M., Bateman, A., 1981. Economic mineral deposits. Tercera Edición. Editorial John Wiley & Sons. New York. 593 p.

Krauskopf, K., 1979. Introduction to geochemistry. Segunda Edición. Mc Graw-Hill Publishing Company. New York. 617p.

Marval, H., 1968. Estudio sobre la peridotita de Tinaquillo. Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ciencias. Instituto de Geoquímica.

McQueen, K., Hill, S., Foster, K., 1999. The nature and distribution of regolith carbonate accumulations in southeastern Australia and their potential as a sampling medium in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol 67. pp 67-82.

Klein, C., Hurlbut, C., 2001. *Manual de Mineralogía*. Cuarta Edición. Editorial Reverté. Barcelona. pp 448-464.

Léxico Estratigráfico de Venezuela., 1999. PDVSA, Intevep.

Lippmann, F., 1973. *Sedimentary Carbonates Minerals*. Springer, New York. pp 157-167.

Morrison, R., 1953. Informe geológico de la zona manganesífera del Cerro Guacuripia. 77p.

Ollier, C., 1975. *Weathering*. Segunda Edición. Editorial K.M. Longman. 304 p.

Pérez, Y., Villarroel, C., 1998. Plan de explotación quinquenal (1998-2002) de la cantera de Dolomita de Guacuripia, Municipio Piar, Edo Bolívar. Trabajo Especial de Grado. UDO. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ciencias de la Tierra.

Rankama, K., Sahama, T., 1954. *Geoquímica*. Tercera Edición. Aguilar, S.A. ediciones, Madrid. 862 p.

Robinson, P., 1980. Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites. *Chemical Geology*. Vol 28. pp 135-146.

Veizer, J., 1978. Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks, II. Fe, Mn, Ca, Mg, Si and minor constituents. *Precambrian Research*. Vol 6. pp 381-413.

Veizer, J., Garrett, D., 1978. Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks, I. Alkali Metals. *Precambrian Research*. Vol 6. pp 367-380.

Wooding, G., 1967. *Los Suelos*. Segunda Edición. Ediciones Omega S. A. Barcelona.

Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*. Vol 52. pp. 1-81.

10. Apéndice.

10.1 Concentraciones obtenidas en la fracción carbonática y en el residuo en las muestras de estudio.

Muestra	Ca (Car) % ± 0,4	Ca (Res) % ± 0,01	Mg (Car) % ± 0,4	Mg (Res) % ± 0,4	Fe (Car) % ± 0,06	Fe (Res) % ± 0,1
MAR 0403	21.8	0.39	13.0	23.6	0.62	3.6
MAR 0404	31.1	0.61	1.3	4.8	0.23	19.6
MAR 0404 A	26.6	0.14	10.5	6.2	0.69	17.1
MAR 0404 B	30.3	0.06	1.0	1.9	0.12	17.0
MAR 0406 clara	22.0	0.12	7.7	28.6	0.48	4.6
MAR 0406 oscura	0.8	1.55	0.2	12.3	0.06	1.8
MAR 0407	20.6	0.16	14.1	10.2	1.29	13.7
MAR 0404 A GMO	21.2	0.13	7.7	1.9	0.82	19.9
MAR 0404 A B Cl	30.0	*	5.5	*	0.38	*
BoGuCH 3.7	21.5	0.08	13.1	11.9	0.89	4.5
(1) BoGuCH 3.8	21.5	0.38	13.4	19.1	1.17	8.8
(3) BoGuCH 3.8	21.3	0.41	13.1	19.7	1.19	8.8
(4) BoGuCH 3.8	20.9	0.40	12.9	19.3	1.25	8.5
(5) BoGuCH 3.8	21.1	0.39	13.2	19.7	1.14	8.8
BoGuCH 4 base	21.9	0.34	10.4	25.3	0.65	6.5
BoGuCH 4 base A	20.5	0.18	9.8	16.6	0.47	3.1
BoGuCH 5.3	23.0	0.02	15.2	21.8	0.67	4.5
BoGu AB 20	23.0	0.16	13.7	24.6	0.57	2.8
BoGu AB 9	21.5	0.56	12.4	18.1	1.15	7.1
BoGu AB 3	22.5	0.11	14.7	14.2	0.99	5.3
BoGu AB 24	21.6	0.05	7.2	31.3	0.28	0.2
BoGu 8 F	22.3	0.27	13.4	22.4	0.80	6.3
BoGu 8 S	22.8	0.15	13.2	25.5	0.66	4.8
BoGu 8 C	28.9	0.13	0.7	3.6	0.42	20.3
BoGu AB 18 F	22.8	0.17	13.5	14.1	0.66	6.4
BoGu AB 13	20.2	0.16	11.0	15.9	0.86	5.3
BoGu AB 18 C	31.8	0.12	5.1	8.4	0.31	8.2
BoGu S 2	0.6	0.07	0.5	3.1	0.46	13.8

Tabla 4. Concentraciones obtenidas para cada muestra.

* No se obtuvo Residuo en la primera etapa de disolución.
 (Car) Fracción Carbonática.
 (Res) Fracción del Residuo

Muestra	Mn (Car) % ± 0,03	Mn (Res) % ± 0,03	Na (Car) % ± 0,003	Na (Res) % ± 0,004	K (Car) % ± 0,0007	K (Res) % ± 0,004
MAR 0403	0.99	0.94	0.011	0.129	0.0217	0.147
MAR 0404	0.22	11.10	0.016	0.151	0.0768	0.166
MAR 0404 A	0.77	0.18	0.015	0.111	0.0281	0.335
MAR 0404 B	0.15	9.01	0.018	0.063	0.0357	0.185
MAR 0406 clara	0.65	1.22	0.016	0.029	0.0084	0.028
MAR 0406 oscura	0.05	0.86	0.007	0.038	0.0050	0.026
MAR 0407	0.96	2.16	0.020	0.072	0.0122	0.137
MAR 0404 A GMO	1.17	20.76	0.022	0.057	0.1189	0.469
MAR 0404 A B CI	0.37	*	0.022	*	0.0313	*
BoGuCH 3.7	0.89	0.38	0.014	0.189	0.0201	0.781
(1) BoGuCH 3.8	1.10	0.80	0.012	0.044	0.0136	0.057
(2) BoGuCH 3.8	1.11	0.79	0.013	0.044	0.0138	0.060
(3) BoGuCH 3.8	1.05	0.85	0.019	0.042	0.0129	0.061
(4) BoGuCH 3.8	1.10	0.85	0.012	0.050	0.0148	0.068
(5) BoGuCH 3.8	1.04	0.84	0.013	0.046	0.0131	0.060
BoGuCH 4 base	0.72	1.13	0.013	0.096	0.0387	0.194
BoGuCH 4 base A	0.88	1.56	0.021	0.076	0.0635	0.168
BoGuCH 5.3	1.04	0.60	0.015	0.045	0.0129	0.051
BoGu AB 20	1.01	0.91	0.013	0.079	0.0168	0.119
BoGu AB 9	1.05	0.77	0.014	0.043	0.0097	0.048
BoGu AB 3	1.01	0.18	0.016	0.089	0.0136	0.262
BoGu AB 24	0.81	1.58	0.019	0.061	0.0141	0.052
BoGu 8 F	1.09	0.70	0.014	0.119	0.0160	0.071
BoGu 8 S	1.14	1.23	0.014	0.165	0.0186	0.178
BoGu 8 C	0.34	17.50	0.021	0.050	0.0880	0.109
BoGu AB 18 F	0.94	0.20	0.010	0.278	0.0116	0.170
BoGu AB 13	0.96	0.24	0.016	0.143	0.1041	1.020
BoGu AB 18 C	0.43	0.42	0.017	0.235	0.0103	0.375
BoGu S 2	1.04	9.90	0.003	0.083	0.1086	0.360

Continuación Tabla 4. Concentraciones obtenidas para cada muestra.

* No se obtuvo Residuo en la primera etapa de disolución.

(Car) Fracción Carbonática.

(Res) Fracción del Residuo

Grado de Alteración	Fase Carbonática						
	Muestra	% Ca	% Mg	% Fe	% Mn	% Na	% K
Fresca	MAR 0403	21.8	13.0	0.62	0.99	0.011	0.022
Costra	MAR 0404	31.1	1.3	0.23	0.22	0.016	0.077
Semi-Alt	MAR 0404 A	26.6	10.5	0.69	0.77	0.015	0.028
Costra	MAR 0404 B	30.3	1.0	0.12	0.15	0.018	0.036
Semi-Alt	MAR 0406 clara	22.0	7.7	0.48	0.65	0.016	0.008
Semi-Alt	MAR 0406 osc	0.8	S/M	S/M	0.05	0.007	0.005
Fresca	MAR 0407	20.6	14.1	1.29	0.96	0.020	0.012
	prom MAR 0406	11.4	S/M	S/M	0.35	0.012	0.007
	prom Costra	30.7	1.2	0.18	0.18	0.017	0.056
	prom Semi-Alt	19.0	10.5	0.69	0.56	0.013	0.017
	prom Fresca	21.2	13.6	0.95	0.97	0.016	0.017
Grado de Alteración	Fase Silicatada						
	Muestra	% Ca	% Mg	% Fe	% Mn	% Na	% K
Fresca	MAR 0403	0.39	23.6	3.6	0.94	0.129	0.147
Costra	MAR 0404	0.61	4.8	19.6	11.10	0.151	0.166
Semi-Alt	MAR 0404 A	0.14	6.2	17.1	0.18	0.111	0.335
Costra	MAR 0404 B	0.06	1.9	17.0	9.01	0.063	0.185
Semi-Alt	MAR 0406 clara	0.12	28.6	4.6	1.22	0.029	0.028
Semi-Alt	MAR 0406 osc	1.55	12.3	1.8	0.86	0.038	0.026
Fresca	MAR 0407	0.16	10.2	13.7	2.16	0.072	0.137
	prom MAR 0406	0.83	20.5	3.2	1.04	0.034	0.027
	prom Costra	0.34	3.4	18.3	10.05	0.107	0.175
	prom Semi-Alt	0.48	13.3	10.1	0.61	0.072	0.181
	prom Fresca	0.28	16.9	8.6	1.55	0.101	0.142

Tabla 5. Promedio de concentraciones utilizadas para la E 1.

S/M. No se pudo realizar la determinación.]

Grado de Alteración	Fase Carbonática						
	Muestra	% Ca	% Mg	% Fe	% Mn	% Na	% K
Semi-Alt	BoGuCH 3.5 Norte	21.9	15.7	0.93	1.03	0.018	0.014
Semi-Alt	BoGuCH 3.6	21.0	15.7	0.94	1.08	0.015	0.016
Semi-Alt	BoGuCH 3.7	21.5	13.1	0.89	0.89	0.014	0.020
Semi-Alt	BoGuCH 3.8	21.5	13.4	1.17	1.10	0.012	0.014
Semi-Alt*	<i>BoGuCH 4 base</i>	21.9	10.4	0.65	0.72	0.013	0.039
Semi-Alt*	<i>BoGuCH 4 base A</i>	20.5	9.8	0.47	0.88	0.021	0.064
Semi-Alt*	<i>BoGuCH 4.1</i>	21.8	15.2	0.96	0.94	0.012	0.013
Fresca	BoGuCH 5.3	23.0	15.2	0.67	1.04	0.015	0.013
Suelo	Sue 2	0.6	0.5	0.46	1.04	0.003	0.109
	prom Semi-Alt	21.5	14.5	0.98	1.03	0.014	0.016
	prom Semi-Alt *	21.4	11.8	0.69	0.85	0.015	0.038
	Fresca	23.0	15.2	0.67	1.04	0.015	0.013
Grado de Alteración	Fase Silicatada						
	Muestra	% Ca	% Mg	% Fe	% Mn	% Na	% K
Semi-Alt	BoGuCH 3.7	0.08	11.9	4.5	0.38	0.189	
Semi-Alt	BoGuCH 3.8	0.38	19.1	8.8	0.80	0.044	0.057
Semi-Alt*	<i>BoGuCH 4 base</i>	0.34	25.3	6.5	1.13	0.096	0.194
Semi-Alt*	<i>BoGuCH 4 base A</i>	0.38	16.6	3.1	1.56	0.076	0.168
Fresca	BoGuCH 5.3	0.02	21.8	4.5	0.60	0.045	0.051
Suelo	Sue 2	0.07	3.1	13.8	9.90	0.083	0.360
	prom Semi-Alt	0.23	15.5	6.6	0.59	0.116	0.057
	prom Semi-Alt *	0.36	20.9	4.8	1.34	0.086	0.181
	Fresca	0.02	21.8	4.5	0.60	0.045	0.051

Tabla 6. Promedio de concentraciones utilizadas para la E 3.

10.2 Coordenadas UTM de las muestras para la zona de estudio.

Estación1	
Muestra	Ubicación
MAR 0403	595642 E 882409 N
MAR 0404	595791 E 882446 N
MAR 0406	596714 E 883411 N
MAR 0407	596969 E 883392 N
Estación 2	
Bo- Gu- 8- F	593505 E 883820 N
Estación 3 (Cerro Hacha)	
Bo- Gu- CH- 3.5 Norte	597208 E 883735 N
Bo- Gu- CH- 3.6	6 m por debajo de la muestra anterior
Bo- Gu- CH- 3.7	4 m por debajo de la muestra anterior
Bo- Gu- CH- 4 base	597218 E 883797 N
Bo- Gu- CH- 4.1	Recolectada por encima de la anterior
Estación 4 (Cerro Abanico)	
Bo- Gu- AB- 20	598528 E 884247 N
Bo- Gu- AB- 13	598534 E 884299 N
Bo- Gu- AB- 9	598578 E 884362 N

Tabla 7. Ubicación de la muestras en la zona de estudio.

10.3 Cálculo del % total en la roca para cada elemento de estudio.

Ejemplo para el % de Ca total

$$g \text{ Ca Car} = \frac{\% \text{ Ca Car} \times \text{masa inicial}}{100}$$

$$g \text{ Ca Res} = \frac{\% \text{ Ca Res} \times \text{masa Residuo}}{100}$$

$$g \text{ Ca tot} = g \text{ Ca Car} + g \text{ Ca Res}$$

$$\% \text{ Ca tot} = \frac{g \text{ Ca tot}}{\text{Masa inicial}} \times 100$$

Muestra	masa inicial (g)	Residuo (g)	g Ca Car	g Ca Res	g Ca Tot	% Ca tot	g Mg Car	g Mg Res	g Mg Tot	% Mg Tot
MAR 0403	7.5194	0.7522	1.6401	0.0029	1.6430	21.8502	0.9780	0.1778	1.1558	15.3715
MAR 0404	7.4542	1.2972	2.3151	0.0079	2.3230	31.1637	0.1003	0.0624	0.1627	2.1828
MAR 0404 A	7.5389	0.3515	2.0081	0.0005	2.0086	26.6432	0.7919	0.0217	0.8136	10.7916
MAR 0404 B	7.5460	1.4232	2.2875	0.0009	2.2884	30.3260	0.0765	0.0275	0.1039	1.3773
MAR 0406 clara	7.5662	1.5849	1.6631	0.0019	1.6650	22.0058	0.5828	0.4536	1.0364	13.6974
MAR 0406 oscuro	7.5905	7.4436	0.0592	0.1153	0.1745	2.2984	0.0130	0.9183	0.9312	12.2683
MAR 0407	7.5607	0.1343	1.5583	0.0002	1.5585	20.6128	1.0688	0.0137	1.0824	14.3166
MAR 0404 A gmo	0.6208	0.0777	0.1318	0.0001	0.1319	21.2406	0.0480	0.0014	0.0494	7.9589
BoGuCH 3.7	7.5819	0.6912	1.6319	0.0006	1.6324	21.5306	0.9936	0.0821	1.0757	14.1874
(1) BoGuCH 3.8	7.5129	0.7938	1.6154	0.0030	1.6184	21.5417	1.0034	0.1513	1.1547	15.3695
(2) BoGuCH 3.8	7.9158	0.8236	1.6701				1.0958	0.1552	1.2510	15.8033
(3) BoGuCH 3.8	7.5844	0.8017	1.6119	0.0033	1.6151	21.2956	0.9972	0.1577	1.1549	15.2267
(4) BoGuCH 3.8	7.5009	0.8336	1.5668	0.0033	1.5701	20.9324	0.9653	0.1608	1.1260	15.0122
(5) BoGuCH 3.8	7.7896	0.8248	1.6469	0.0032	1.6502	21.1843	1.0292	0.1622	1.1914	15.2944
BoGuCH 4 base	7.5146	1.2040	1.6479	0.0041	1.6520	21.9839	0.7782	0.3050	1.0831	14.4138
BoGuCH 4 base A	7.5799	1.6802	1.5536	0.0030	1.5566	20.5353	0.7433	0.2784	1.0217	13.4795
BoGuCH 5.3	7.7317	0.4379	1.7796	0.0001	1.7797	23.0179	1.1718	0.0956	1.2674	16.3924
BoGuAB 20	7.7802	1.0151	1.7888	0.0016	1.7904	23.0121	1.0643	0.2501	1.3144	16.8947
BoGuAB 9	7.6905	0.7275	1.6505	0.0041	1.6545	21.5137	0.9542	0.1316	1.0858	14.1185
BoGuAB 3	7.5619	0.2481	1.7049	0.0003	1.7052	22.5493	1.1100	0.0351	1.1451	15.1432
BoGuAB24	7.5458	1.7572	1.6291	0.0009	1.6300	21.6019	0.5415	0.5504	1.0919	14.4698
BoGu 8 F	7.5015	0.5123	1.6714	0.0014	1.6727	22.2988	1.0057	0.1147	1.1204	14.9361
BoGu 8 S	7.5600	0.6819	1.7257	0.0010	1.7268	22.8410	0.9970	0.1740	1.1709	15.4883
BoGu 8 C	7.5663	2.2790	2.1886	0.0031	2.1916	28.9659	0.0555	0.0814	0.1369	1.8092
BoGu S 2	1.0000	0.8814	0.0063	0.0006	0.0069	0.6912	0.0052	0.0275	0.0327	3.2658
BoGuAB18 F	1.0087	0.1064	0.2304	0.0002	0.2306	22.8607	0.1358	0.0150	0.1507	14.9434
BoGuAB18 C	1.0003	0.1126	0.3178	0.0001	0.3180	31.7875	0.0507	0.0095	0.0601	6.0111
BoGuAB13	1.0029	0.1914	0.2024	0.0003	0.2028	20.2173	0.1105	0.0304	0.1409	14.0467

Tabla 8. Concentración calculada de los elementos de estudio para las muestras.

Muestra	g Fe Car	g Fe Res	g Fe Tot	% Fe Tot	g Mn Car	g Mn Res	g Mn Tot	% Mn Tot
MAR 0403	0.0467	0.0271	0.0738	0.9809	0.0743	0.0071	0.0814	1.0825
MAR 0404	0.0168	0.2540	0.2708	3.6330	0.0161	0.1440	0.1600	2.1470
MAR 0404 A	0.0522	0.0602	0.1125	1.4917	0.0583	0.0006	0.0589	0.7814
MAR 0404 B	0.0094	0.2413	0.2507	3.3225	0.0112	0.1282	0.1394	1.8469
MAR 0406 clara	0.0365	0.0722	0.1087	1.4362	0.0489	0.0193	0.0682	0.9009
MAR 0406 oscuro	0.0046	0.1306	0.1352	1.7810	0.0038	0.0637	0.0675	0.8894
MAR 0407	0.0973	0.0184	0.1157	1.5302	0.0724	0.0029	0.0753	0.9956
MAR 0404 A gmo	0.0051	0.0154	0.0205	3.3043	0.0073	0.0161	0.0234	3.7665
BoGuCH 3.7	0.0674	0.0310	0.0984	1.2980	0.0679	0.0026	0.0705	0.9296
(1) BoGuCH 3.8	0.0882	0.0696	0.1578	2.1004	0.0824	0.0064	0.0888	1.1819
(2) BoGuCH 3.8	0.1025				0.0879	0.0065	0.0944	1.1920
(3) BoGuCH 3.8	0.0904	0.0703	0.1607	2.1192	0.0798	0.0068	0.0866	1.1415
(4) BoGuCH 3.8	0.0935	0.0712	0.1647	2.1954	0.0829	0.0071	0.0899	1.1988
(5) BoGuCH 3.8	0.0885	0.0724	0.1609	2.0650	0.0809	0.0069	0.0878	1.1267
BoGuCH 4 base	0.0488	0.0786	0.1273	1.6941	0.0540	0.0136	0.0676	0.8997
BoGuCH 4 base A	0.0359	0.0515	0.0873	1.1521	0.0670	0.0262	0.0931	1.2286
BoGuCH 5.3	0.0522	0.0195	0.0717	0.9272	0.0801	0.0026	0.0828	1.0704
BoGuAB 20	0.0447	0.0280	0.0726	0.9336	0.0783	0.0093	0.0875	1.1252
BoGuAB 9	0.0882	0.0519	0.1401	1.8215	0.0804	0.0056	0.0860	1.1179
BoGuAB 3	0.0752	0.0132	0.0883	1.1683	0.0767	0.0005	0.0771	1.0202
BoGuAB24	0.0212	0.0038	0.0250	0.3316	0.0612	0.0278	0.0889	1.1784
BoGu 8 F	0.0604	0.0323	0.0927	1.2358	0.0817	0.0036	0.0852	1.1362
BoGu 8 S	0.0501	0.0329	0.0831	1.0987	0.0864	0.0084	0.0948	1.2543
BoGu 8 C	0.0317	0.4621	0.4938	6.5265	0.0254	0.3988	0.4242	5.6062
BoGu S 2	0.0046	0.1215	0.1261	12.6087	0.0104	0.0873	0.0977	9.7666
BoGuAB18 F	0.0066	0.0068	0.0134	1.3293	0.0095	0.0002	0.0097	0.9590
BoGuAB18 C	0.0031	0.0092	0.0123	1.2262	0.0043	0.0005	0.0047	0.4743
BoGuAB13	0.0086	0.0101	0.0187	1.8669	0.0097	0.0005	0.0101	1.0096

Continuación Tabla 8. Concentración calculada de los elementos de estudio para las muestras.

Muestra	g Na Car	g Na Res	g Na Tot	% Na Tot	g K Car	g K Res	g K Tot	% K Tot
MAR 0403	0.0009	0.0010	0.0018	0.0243	0.001633	0.0111	0.0127	0.1691
MAR 0404	0.0012	0.0020	0.0032	0.0426	0.005727	0.0124	0.0181	0.2429
MAR 0404 A	0.0011	0.0004	0.0015	0.0202	0.002118	0.0252	0.0274	0.3630
MAR 0404 B	0.0013	0.0009	0.0022	0.0297	0.002695	0.0139	0.0166	0.2203
MAR 0406 clara	0.0012	0.0005	0.0017	0.0222	0.000632	0.0021	0.0027	0.0362
MAR 0406 oscuro	0.0005	0.0029	0.0034	0.0446	0.000377	0.0020	0.0023	0.0309
MAR 0407	0.0015	0.0001	0.0016	0.0211	0.000919	0.0103	0.0113	0.1488
MAR 0404 A gmo	0.0001	0.0000	0.0002	0.0290	0.000738	0.0029	0.0037	0.5880
BoGuCH 3.7	0.0011	0.0013	0.0024	0.0314	0.000924	0.0592	0.0608	0.8013
(1) BoGuCH 3.8	0.0009	0.0003	0.0012	0.0162	0.001027	0.0043	0.0053	0.0705
(2) BoGuCH 3.8	0.0010	0.0004	0.0014	0.0174	0.001236	0.0047	0.0058	0.0736
(3) BoGuCH 3.8	0.0014	0.0003	0.0018	0.0236	0.001523	0.0046	0.0056	0.0736
(4) BoGuCH 3.8	0.0009	0.0004	0.0013	0.0174	0.00102	0.0051	0.0062	0.0831
(5) BoGuCH 3.8	0.0010	0.0004	0.0014	0.0179	0.001091	0.0046	0.0057	0.0728
BoGuCH 4 base	0.0010	0.0012	0.0022	0.0288	0.00098	0.0146	0.0175	0.2331
BoGuCH 4 base A	0.0016	0.0013	0.0029	0.0382	0.001112	0.0127	0.0175	0.2314
BoGuCH 5.3	0.0012	0.0002	0.0014	0.0176	0.00102	0.0039	0.0049	0.0638
BoGuAB 20	0.0010	0.0008	0.0019	0.0238	0.002907	0.0093	0.0106	0.1361
BoGuAB 9	0.0011	0.0003	0.0014	0.0184	0.004814	0.0037	0.0044	0.0579
BoGuAB 3	0.0012	0.0002	0.0014	0.0189	0.000967	0.0198	0.0208	0.2757
BoGuAB24	0.0014	0.0011	0.0025	0.0330	0.000853	0.0039	0.0050	0.0660
BoGu 8 F	0.0010	0.0006	0.0016	0.0218	0.001	0.0053	0.0065	0.0873
BoGu 8 S	0.0010	0.0011	0.0022	0.0287		0.0135	0.0149	0.1966
BoGu 8 C	0.0016	0.0011	0.0027	0.0359	0.001305	0.0082	0.0149	0.1970
BoGu S 2	0.0000	0.0007	0.0008	0.0755	0.000748	0.0036	0.0047	0.4681
BoGuAB18 F	0.0001	0.0003	0.0004	0.0389	0.001027	0.0017	0.0018	0.1821
BoGuAB18 C	0.0002	0.0003	0.0004	0.0435		0.0037	0.0039	0.3851
BoGuAB13	0.0002	0.0003	0.0004	0.0435	0.001065	0.0102	0.0113	1.1244

Continuación Tabla 8. Concentración calculada de los elementos de estudio para las muestras.